Studien

über die Anwendbarkeit

von Bestimmungen des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitvermögens

auf die

Wein-Analyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Martin Stern

aus Berlin.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Studien

über die Anwendbarkeit

von Bestimmungen des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitvermögens

auf die

Wein-Analyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Martin Stern

aus Berlin.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Seinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die praktischen Versuche, welche der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegen, zielten dahin, die Methoden der Bestimmung von Gefrierpunkts-Erniedrigungen und der Fähigkeit von Lösungen, die Elektricität zu leiten, für die Zwecke der Wein-Analyse nutzbar zu machen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen aus Gefrierpunkts-Erniedrigung und Siedepunkts-Erhöhung haben sich in den zahlreich angestellten Versuchen als sehr zuverlässig erwiesen und haben in neuerer Zeit allgemeine Anwendung in den Laboratorien gefunden; sie haben die Dampfdichtebestimmungen aller Art durch ihre guten Resultate, besonders aber infolge der leichten Ausführbarkeit dieser Bestimmungen mit dem Beckmann'schen Gefrier- und Siedeapparat nebst Beckmann'schem Thermometer [1]) verdrängt.

Die Gefriermethode suchte ich nun zunächst für Zwecke der Wein-Analyse in Verwendung zu bringen; natürlich kann es sich bei Weinen nicht um die Bestimmung eines einheitlichen Moleküles handeln, da der Wein als solcher eine gemischte Lösung der verschiedensten Moleküle ist. Der Gedanke, welcher mich leitete, war vielmehr der, durch Festlegung der Erniedrigung, welche ein Wein gegen Wasser erleidet, denselben zu characterisiren, ebenso etwa, wie man ihn durch sein specifisches Gewicht characterisirt. Ferner gedachte ich, den Wein durch Destillation zu trennen in ein alkoholisches Destillat und einen Rückstand, beides auf das ursprüngliche Volumen des Weines aufzufüllen und in dem Extrakt-Rück-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie II, 638; VII, 323.

stande aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung dessen Durchschnittsmolekül, ebenfalls zur Characterisirung des Weines, zu bestimmen. In dem Destillate hielt ich eine quantitative Alkoholermittelung aus den Erniedrigungs-Werthen für möglich; ich gedachte, mich durch Vorversuche zu überzeugen, ob verschiedene Mengen Alkohol, in Wasser gelöst, gleiche Molekülwerthe ergeben; sollte dieses der Fall sein, so würde ich in die bekannte Formel, welche zur Berechnung der Molekulargrösse dient, nur für diese die erfahrungsgemäss erhaltene Zahl einzusetzen und den Procentgehalt zu berechnen haben:

$$M = \frac{\%_0 \cdot c}{E}, \quad \%_0 = \frac{M \cdot E}{c}$$

M = Molekulargewicht.
E = Erniedrigung.
c = Molekular-Erniedrigung.

Erhalte ich dagegen schwankende Werthe, so müsste eine genügende Anzahl von Bestimmungen ausgeführt werden, so dass für jede beim späteren Untersuchen der Weine zu erhaltende Erniedrigung ein nicht allzusehr von dieser abweichender Erniedrigungswerth der Tabelle zum Vergleiche und zur Berechnung der Alkoholprocente vorhanden ist.

Die Anwendung der Gefriermethode zu diesen Zwecken der Wein-Analyse ist eine bisher noch nicht versuchte; wohl haben dagegen Raoult[1]) und Arrhenius[2]) gelegentlich Alkohol-Lösungen bestimmten Procentgehaltes hinsichtlich ihrer Erniedrigungen, welche sie gegen Wasser hervorbringen, untersucht, — aber auch wie alle anderen Körper lediglich zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung, — und zwar Beide, Raoult und Arrhenius, mit einigermassen von einander abweichenden Resultaten; ferner hat Raoult[3]) auch schon einige Biere und Weine gefrieren lassen und die Erniedrigungswerthe angegeben, ohne indessen an diese rein empirischen Bestimmungen weitere Beobachtungen zu knüpfen.

1) Jahresbericht f. Chem., Physik etc. für 1880, pg. 36.
2) Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 494.
3) Jahresber. für 1880, pg. 37.

Mit der Verwendung der beiden Methoden, Gefrierpunkts-Erniedrigung und Leitvermögen für Elektricität, wird also ein für die Nahrungsmittelanalyse ganz neues Gebiet zum ersten Male betreten. Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Beckmann, sind ausser der vorliegenden Arbeit Versuche mit diesen Methoden bei der Milch-[1]) und Bieranalyse[2]) gemacht worden.

Das Verfahren, die Leitfähigkeit zu bestimmen, konnte ich selbstverständlich nicht dazu benützen wollen, eine Affinitäts-Konstante k nach der Ostwald'schen Formel[3]) zu bestimmen, da selbst wenig verunreinigte Körper keine konstante Grösse hierfür ergeben, geschweige denn ein Gemenge der verschiedensten Salze und Säuren in Alkohol-, Glycerin- und zuckerhaltiger Lösung.

An dieser Stelle sei Einiges erwähnt, was über die Leitfähigkeit der Elektrolyte bekannt ist und für Verhältnisse, wie solche im Weine vorliegen, zutrifft:

Die im Weine enthaltenen Säuren sind verschiedene, wenn auch Weinsäure bei weitem den grössten Theil ausmacht: Ueber die grossen Abweichungen, welche die Leitfähigkeiten der einzelnen Säuren gegen einander aufweisen, klärt ein Blick auf die von Ostwald und Anderen so zahlreich ausgeführten Untersuchungen[4]) organischer Säuren auf.

Ueber den Einfluss von Nichtleitern — als solche sind Alkohol und die Extraktivstoffe im Weine zu betrachten —, ist der von Arrhenius aufgestellte Satz[5]) bekannt: Durch Zusatz von Nichtleitern wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen und der Dissociationsgrad verringert.

Auf Grund dieser wenigen Kenntnisse über das Verhalten der Leitfähigkeiten unter den im Weine vorliegenden Verhältnissen konnte meine Aufgabe nur dahin gehen, die

---

1) Jordis, Dissertation, Erlangen.
2) Regensburger, desgl.
3) Zeitschr. für physik. Chemie III, 170.
4) Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chemie II, 270.
5) Arrhenius, „ „ „ „ IX, 487.

Leitfähigkeiten verschiedener Weine erst einmal empirisch zu bestimmen, durch Fortnahme oder Hinzufügung der einzelnen Bestandtheile des Weines deren Einfluss auf die Leitfähigkeit zu bestimmen und dann diese Einflüsse entweder zu eliminiren oder, wenn dieses nicht gelingen sollte, nur rein empirische Leitfähigkeitskonstanten festzustellen, welche dann wiederum zur Characterisirung der einzelnen Weine dienen und bei der Empfindlichkeit dieser Methode sowie in Verbindung mit den aus der Gefriermethode erhaltenen Resultaten dem Weinfälscher einige nebeneinander und neben den alten Anforderungen schwer zu erfüllende Bedingungen bieten würden, welchen seine Kunstprodukte entsprechen müssten, um nicht als verfälscht erkannt zu werden.

Dieses sind die Grundgedanken, mit denen ich an die praktischen Versuche meiner Arbeit ging. Der Verlauf dieser letzteren selbst wird nun zeigen, inwieweit sich die gehegten Erwartungen erfüllt haben. — Eine Beschreibung der von mir verwendeten Apparate halte ich wohl mit Recht für überflüssig, da dieselben ja gerade in letzter Zeit so weithin bekannt wurden. Ich benützte den Beckmann'schen Gefrierapparat[1]) nebst Thermometer mit $^1/_{100}$ Gradeintheilung, welcher noch das Ablesen von Tausendstel Graden ermöglicht; zu den Leitfähigkeitsversuchen den bekannten Kohlrausch-Ostwald'schen Apparat[2]), bestehend aus Element, Inductorium, Messbrücke mit Schlitten, Vergleichs-Widerstandskasten, Telephon, Thermostaten und Widerstandsgefäss.

Schliesslich sei es mir an dieser Stelle vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Beckmann, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden, für seine freundliche Anleitung und Unterstützung, die er mir bei den der Arbeit zu Grunde liegenden Versuchen erwiesen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

1) Zeitschrift für physikal. Chemie II, 638; VII, 323.
2) „ „ „ „ II, 561.

A. Versuche mit der Gefriermethode.

Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Weine.

Zum Zwecke der später aus den Gefrierpunkts-Erniedrigungen auszuführenden Berechnungen des Alkoholgehaltes stellte ich mir eine Tabelle her, welche mir die im Vergleiche mit dem Gefrierpunkte des Wassers eintretenden Erniedrigungen bestimmtprocentiger Alkohole angiebt. Zur Herstellung dieser Alkoholmischungen benützte ich eine Einfüllpipette nach Beckmann[1]), indem ich zu einer gewogenen Menge Wasser direkt in das Gefriergefäss absoluten Alkohol gab und dessen Gewicht durch jedesmaliges Zurückwägen der Pipette bestimmte. Der benützte Alkohol war durch Behandlung mit Kaliumpermanganat von Aldehyd und Säure befreit und durch wiederholte Destillation über gebranntem Kalk und Bariumoxyd absolut entwässert. Die vorstehende Tabelle giebt die erhaltenen Erniedrigungen und die diesen entsprechenden Molekulargrössen des Alkohols an, berechnet nach der bekannten Formel

Gewichts-%	In 100 H_2O gelöst.	Erniedrigung.	Molecul.
0,687	0,692	0,272	48,3
1,43	1,46	0,595	47,0
2,37	2,43	0,974	47,4
3,11	3,26	1,31	47,3
2,19	2,24	0,915	46,7
4,06	4,24	1,701	47,3
5,04	5,31	2,123	47,5
5,99	6,37	2,540	47,6
6,92	7,45	2,965	47,7
7,24	7,81	3,065	48,7
7,60	8,20	3,268	47,9

$$\frac{100\ g \cdot c}{G \cdot E},$$

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. II, 643.

worin g = gelöster Substanz, G = Lösungsmittel, E = Erniedrigung und c = einer Konstante, bei Wasser als Lösungsmittel = 19 ist.

Die an der Hand dieser Tabelle vorgenommenen Alkoholbestimmungen aus den Gefrierpunkts-Erniedrigungen zeigten mir indessen bald, dass der mittelst gewöhnlichen Pyknometers bestimmte Alkoholgehalt sich mit dem aus den Erniedrigungen berechneten nicht völlig deckte: Es resultirte eine Abweichung, welche bei der absoluten Zuverlässigkeit des Pyknometers — es wurden zwei verschiedene Instrumente verwendet, die mit einander übereinstimmende Resultate ergaben — nur durch Unregelmässigkeiten bei der Herstellung der Lösung entstanden sein konnten. Wahrscheinlich ist trotz aller Vorsicht ein oder einige Tropfen Alkohol verloren gegangen oder im oberen Theile des Gefriergefässes hängen geblieben, also nicht genügend mit dem Lösungsmittel vermischt worden.

Um nun eine absolut zuverlässige Tabelle zur Verfügung zu haben, entschloss ich mich, auf dieselbe Weise, wie später bei den Weinen zu verfahren und eine Tabelle aufzustellen, welche die Gefrierpunkts-Erniedrigungen von Alkoholen angiebt, deren Gehalt mittelst gewöhnlichen Pyknometers bestimmt worden. Die Zahlen dieser zweiten Tabelle wurden bei allen folgenden Alkoholbestimmungen zu Grunde gelegt. Die in dieser Tabelle zuerst angegebenen Gewichtsprocente rechnete

Gewichts-%	Vol.-Gew.-%	Erniedrigung.	Molecul.
1,555	1,545	0,621	48,10
4,01	3,98	1,597	49,43
4,66	4,63	1,865	49,18
5,75	5,692	2,340	49,27
6,27	6,21	2,475	51,17
7,56	7,515	3,004	51,41
8,23	8,14	3,244	52,24
10,38	10,275	4,089	53,53

ich durch Multiplication mit dem specifischen Gewichte zu „Volumen-Gewichtsprocenten“ um: diese in der zweiten Columne angegebenen Werthe bedeuten den Gehalt von Gewicht Alkohol in Volumen der Mischung und sind im Folgenden immer mit

den gefundenen Werthen bei den Weinen in Vergleich gezogen worden. Bei diesen wurde nämlich das alkoholische Destillat, wie üblich, auf das Volumen des Weines aufgefüllt; die dann ermittelten Gewichtsprocente gaben daher solche im Volumen, nicht im Gewichte, der Mischung wieder.

Die neuerdings aufgestellte Tabelle ergab Molekül- und Erniedrigungszahlen, welch' letztere den Pyknometerbestimmungen bei den Weinen stets gut entsprachen. Die jetzt erhaltenen Molekülgrössen des Alkohols sind bei dieser Tabelle durchwegs grösser als bei der erst aufgestellten, welche dem wirklichen Molekül (= 46) näher standen. Indessen decken sich die jetzt erhaltenen Werthe mit den von Arrhenius und Raoult[1]) erhaltenen; sie stehen fast überall in der Mitte von den Zahlenangaben dieser Autoren. Ferner ist bei den Molekülzahlen dieser zweiten Tabelle ein stetes Ansteigen mit dem Procentgehalte zu beobachten, was nach Raoult bis zu zehnprocentigen Alhohollösungen zutrifft, während bei höheren Concentrationen erheblichere Fehler eintreten.

Meine weiteren Versuche gingen dahin, mittelst der Gefriermethode einerseits in dem Destillate eines Weines unter Benützung der letzt aufgestellten Tabelle den Alkoholgehalt zu ermitteln, — denselben mit Hülfe des Pyknometers nochmals kontrolirend —, andrerseits aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung des auf das ursprüngliche Volumen des Weines mit Wasser wieder aufgefüllten Destillations-Rückstandes das Molekulargewicht des Extraktes zu berechnen.

Niersteiner Glöck.

Analyse: Extrakt 1,73 %. Alkohol 9,10 (Vol.-Gew.-) %. Asche = 0,189 %. Freie Säure = 0,5749. H_2SO_4 = 0,0408 %. Cl = 0,0037 %. H_3PO_4 = 0,128 %.

Für Alkoholprocente, aus den Erniedrigungen von vier verschiedenen Destillaten und für das Durchschnittsmolekül

1) Jahresbericht für Chemie, Physik etc., 1880, pg. 36.

des Extraktes aus acht Bestimmungen erhielt ich folgende Werthe:

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul
9,10	3,630	9,11	1,73	0,383	85,82
„	3,634	9,12	„	0,419	78,45
„	3,70	9,29	„	0,426	77,16
„	3,570	8,87	„	0,425	77,34
Wein an sich, Er-			„	0,426	77,16
niedrigung =		4,07	„	0,420	78,26
Alkohol, Erniedrg. =		3,630	„	0,426	77,16
Extrakt, „ =		0,426	„	0,429	76,62
Alkohol + Extrakt,					
Erniedrigung =		4,056.			

Die Differenz zwischen Erniedrigung des Weines und Erniedrigung von Alkohol + Extrakt beträgt $^{14}/_{1000}{}^{0}$.

Oberingelheimer.

Analyse: Alkohol 10,3 %. Extrakt 2,611 %. Asche 0,242 %. Cl —. H_2SO_4 = 0,113 %. H_3PO_4 = 0,0256 %. Freie Säure 0,925 %.

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul.
10,3	4,102	10,29	2,611	0,570	87,02
„	4,108	10,31	„	0,532	93,23
„	4,128	10,36	„	0,534	92.90
„	4,108	10,31	„	0,540	91,87
			„	0,532	93,23

Erniedrigung des Weines an sich = 4,66.

Die Durchschnitts-Erniedrigungen von Alkohol 4,108
und Extrakt 0,532
addirt = 4,640.

Die Differenz zwischen der Erniedrigung des Weines und der Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt beträgt 4,66—4,64, also $^{2}/_{100}{}^{0}$.

„Samos“.

Ein griechischer heller Süsswein von Samos enthält: Alkohol 12,10 %. Extrakt 15,11 %. Asche 0,2375 %. Zucker ca. 15 %. Freie Säure 0,487 %.

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul.
12,10	4,818	12,08	15,11	1,980	144,95
„	4,828	12,10	„	1,985	144,63
„	4,842	12,14	„	1,995	143,90
„	4,823	12,09	„	2,060	139,32
„	4,820	12,08	„	1,985	144,63

Erniedrigung des Weines an sich = 7,540.

Die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt beträgt im Mittel 4,820 + 1,985 = 6,805. Diese Summe differirt von der Erniedrigung des Weines (= 7,540) um 0,735°. Eine derartige Differenz ist bei dem hier vorliegenden extraktreichen Süssweine immer vorhanden; sie schwankt bei den fünf Versuchen — die Erniedrigungen der zusammengehörenden Destillate und Destillations-Rückstände obiger zwei Tabellen stehen neben einander auf einer Horizontalen — zwischen 0,657 und 0,835°.

Sehnheimer,

ein Moselwein enthielt: Alkohol 8,64 %. Extrakt 1,63 %. Asche 0,160 %. Freie Säure 0,535 %.

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul.
8,64	3,546	8,71	1,63	0,383	80,86
„	3,560	8,82	„	0,388	79,82
„	3,546	8,71	„	0,386	80,44

Erniedrigung des Weines an sich = 3,975. Die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt beträgt im Mittel 3,937; es resultirt also eine Differenz von 0,038 (3,975—3,937). Die Abweichung, welche die Erniedrigung des Weines gegen die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt ergiebt, beträgt also hier wie bei „Niersteiner Glöck“ und „Oberingelheimer“ nur einige Hundertstel, während „Samos“ von den bisher behandelten Sorten allein die angegebene grosse Abweichung aufzuweisen hat.

Sherry.

Analyse: Alkohol 15,95 %. Extrakt 3,583 %. Asche 0,245 %. Freie Säure 0,475 %.

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul.
15,95	6,516	16,26	3.583	0,648	105,05
„	6,476	16,12	„	0,647	105,20
„	6,514	16,24	„	0,648	105,05

Erniedrigung des Weines an sich = 7,558. Die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt beträgt im Mittel 7,149 und schwankt von 7,123 bis 7,164, so dass hier wieder der Wein an sich um 0,409° im Mittel mehr erniedrigt, als sein Alkohol und Extrakt, für sich bestimmt.

Meneser Ausbruch.

Dieser Süsswein war als gefälscht angehalten worden; es stand mir zu einer vollständigen Analyse zu wenig Wein zu Gebote; ausserdem war der Wein trübe, anscheinend in Gährung übergegangen und zeigt daher in den Erniedrigungen etwas schwankende Werthe. Ich führe auch diese Versuche indessen hier an, weil auch hier wieder die Erniedrigungszahlen des Weines gegen die von Alkohol + Extrakt deutliche Zunahme aufweisen.

Alkohol %	Erniedrg.	Berechnet %	Extrakt %	Erniedrg.	Molecul.
12,28	4,960	12,42	17,50	2,360	140,89
„	4,935	12,32	„	2,215	150,11
„	4,949	12,40	„	2,335	142,40
„	4,942	12,38	„	2,253	147,59

Der Wein an sich ergab eine Erniedrigung von 7,940.

Die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt schwankt von 7,170 bis 7,320 und beträgt im Mittel 7,237. Der Wein an sich erniedrigt also hier wieder um (7,940 — 7,237 =) 0,703° stärker als Alkohol und Extrakt, für sich gemessen.

Aus den vorstehenden Versuchen erhellt zunächst, dass die Bestimmung des Alkoholgehaltes mit Hülfe der Gefriermethode durchführbar ist, und die aus den Erniedrigungen

berechneten Procentzahlen mit den Pyknometer-Bestimmungen genügend übereinstimmen. Andrerseits ergiebt sich aus den Erniedrigungen der verschiedenen Extrakte für die zuckerarmen Weine wie Niersteiner, Oberingelheimer und Sehnheimer ein ziemlich gleich bleibendes Durchschnittsmolekül, für Weissweine etwas niedriger, für den Rothwein etwas höher, nämlich: 78, 80 und 90. Der Sherry mit etwas erheblicherem Zuckergehalt ergiebt ein Durchschnittsmolekül des Extraktes von 105; die zwei Süssweine endlich von 142 und 148.

In die Augen fallend sind endlich die Differenzen, welche die Erniedrigung des Weines gegen die Summe der Erniedrigungen von Alkohol und Extrakt bei einigen Weinen ergiebt. Um diese Differenzen zu charakterisiren, bedarf es der Erwägung, welche Einflüsse sich bei oder nach der Trennung von Alkohol und Extrakt aus ihrer bisherigen Vereinigung im Weine bemerkbar machen könnten. Verluste an Alkohol oder sonst flüchtigen Stoffen sind ausgeschlossen, weil ein etwa fünfprocentiger Alkohol, in demselben Apparate, der für die Weine benützt worden war, destillirt und wieder aufgefüllt, vor und nach der Destillation gleiche Erniedrigungen ergab.

Zunächst liegt der Gedanke nahe, dass durch die bei der Destillation angewendete Erhitzung in dem im Extrakt-Rückstande enthaltenen Zucker zum Theile Caramelbildung einträte, dieser den Gefrierpunkt erhöhen, also die Erniedrigung verringern könnte; indessen ergiebt sich das nicht Zutreffende dieser Annahme aus folgendem Versuche: ich kochte eine zehnprocentige Traubenzuckerlösung, der ein Procent Weinsäure zugesetzt war, annähernd eine Stunde bei 150° im Glycerinbade und erhielt nach dem Wiederauffüllen unverändert denselben Gefrierpunkt als vor dem Kochen; nachdem ich allerdings die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand noch eine halbe Stunde im Glycerinbade bei 150° belassen, erhielt ich ein Zurückgehen der Erniedrigung um $^3/_{100}{}^0$. Da aber bei dem Abdestilliren des Weines niemals bis zur Trockne abgedampft wird, so ist das Eintreten von Caramelbildung nach den gemachten Beobachtungen ebenso unmöglich

als die Erklärung der beim Weine bemerkten Abweichungen aus diesem Umstande.

Ferner wäre möglich: die Bildung von Estern aus dem Alkohole und der freien Säure des Weines; auch diese Annahme wurde durch den Versuch widerlegt: Ich kochte einen zehnprocentigen Alkohol bei Gegenwart von einem Procent Weinsäure zunächst eine halbe Stunde — die Zeit, welche etwa zum Abdestilliren des Alkohols aus dem Weine erforderlich war — am Rückflusskühler, darauf ebenso noch eine volle Stunde, ohne nach dem Kochen eine Abweichung von dem vorherigen Gefrierpunkte zu erhalten.

Diese zwei Einflüsse, welche die vorhandene Differenz hätten erklären können, trafen also nicht zu; dagegen ergab mir ein dritter Versuch die Möglichkeit einer anderen Abweichung, welche aber den Gefrierpunkt des Extraktrückstandes gegen den des Weines an sich hätte erniedrigen müssen, d. h. also eine grössere Erniedrigung hätte geben müssen: Wenn nämlich in einem Weine noch vergährbare Stoffe, z. B. Rohrzucker enthalten waren, so hätte beim Abdestilliren durch die freie Säure Invertirung eintreten können. Eine zehnprocentige Rohrzuckerlösung, mit einem Procent Weinsäure versetzt, gab nach einstündigem Kochen durch Gefrierpunkts-Erniedrigung die Formel des Traubenzuckers: Nach dem Kochen erhielt ich gegen den Gefrierpunkt der Lösung, vor der Invertirung bestimmt, eine Erniedrigung von 0,645. Diese Erniedrigung, mit 2 multiplicirt (weil der Gefrierpunkt vor dem Invertiren schon die halbe Erniedrigung des zu erhaltenden Moleküls gegen das Lösungsmittel repräsentirt) und in die Molekular-Formel eingesetzt, ergiebt:

$$\frac{1000 \cdot 18{,}9}{90 \cdot (0{,}645) \cdot 2} = 162{,}79.$$

Da nun durch diese eintretende grössere Erniedrigung — die Gegenwart vergährbarer Stoffe vorausgesetzt — die Differenz, welche bei den Weinen beobachtet wurde, gerade nach der entgegengesetzten Seite hätte ausschlagen müssen,

so ist hiermit keineswegs eine Erklärung der in Rede stehenden Differenzen gegeben.

Nachdem nun die obigen Möglichkeiten sich als unzutreffend erwiesen haben, ist anzunehmen, dass bei Gegenwart von Alkohol die Aschenbestandtheile oder auch — da gerade bei zuckerreichen Weinen die grössten dieser Differenzen zu bemerken waren — der Zucker stärker erniedrigt als in wässriger Lösung.

Gefrierpunkts-Erniedrigungen von Lösungen, deren Lösungsmittel bereits einen dritten Körper gelöst enthielten.

Um mich über den am Schlusse des vorigen Abschnittes angenommenen Einfluss des Alkohols zu informiren, bereitete ich mir zunächst ein- und zweiprocentige Lösungen von Chlorkalium in Wasser, in $2^1/_2$- und 5procentigem Alkohol, indem ich die Chlorkalium-Mengen genau abwog und den Gefrierpunkt der zum Auffüllen benützten Alkoholmischungen vorher feststellte. Es erniedrigten:

	1 % KCl	1 %, Kontrolvers.	2 % KCl
in Wasser:	0,487	0,487	0,981
in $2^1/_2$ % Alkohol:	0,545	0,549	1,135
in 5 % Alkohol:	0,625	0,632	1,222

Etwaige Versuchsfehler, welche durch verschieden starke Unterkühlung der Lösungen hätten entstehen können, wurden durch Anwendung des Impfstiftes und jedesmalige Unterkühlung um einen Grad auf diese Weise vermieden.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass Chlorkalium bei Gegenwart von Alkohol stärker erniedrigt als in rein wässriger Lösung. Ein Procent Chlorkalium z. B. erniedrigte in fünfprocentigem Alkohol um 0,625 bis 0,632, in Wasser nur um 0,487°, in dem Alkohol also um nicht ganz $1^1/_2$ Zehntel Grade stärker als in Wasser. In den Weinen ist aber immer nur etwa ein viertel Procent Asche enthalten; durch diese Versuche mit Chlorkalium wäre also nur eine Abweichung von etwa höchstens $^5/_{100}{}^0$ erklärt, vorausgesetzt, dass die Aschen-

salze sich dem Chlorkalium ähnlich verhalten. In der That findet sich auch bei den zuckerarmen Weinen immer eine Differenz um einige Hundertstel Grad und immer nach der Seite hin, dass der Wein an sich eine grössere Erniedrigung giebt als Destillat und Rückstand zusammengenommen. Um dagegen die grossen Abweichungen der zuckerreichen Weine zu erklären, reichte dieses Verhalten der Aschensalze nicht aus. Jedenfalls lag die Annahme sehr nahe, dass diese Differenzen auf den Zuckergehalt zurückzuführen sind, dass der Zucker in weingeistiger Lösung ebenfalls stärker erniedrigte als in wässriger. Ich löste wiederum genau gewogene Mengen Rohrzucker einerseits in Wasser, andrerseits in $2^1/_2$- und 5procentigem Alkohol und erhielt:

		$2\,^0/_0$ Rohrzucker	$5\,^0/_0$ Rohrzucker
Erniedrigungen	in Wasser:	0,114	0,315
	in $2^1/_2\,^0/_0$ Alkohol:	0,149	0,383
	in $5\,^0/_0$ Alkohol:	0,204	0,491.

Das Ansteigen der Erniedrigungszahlen ist auch hier deutlich zu ersehen; bei der fünfprocentigen Zuckerlösung beträgt die Differenz der Erniedrigungen in wässriger und ($5\,^0/_0$) alkoholischer Lösung $0{,}491 - 0{,}315 = 0{,}176^0$.

Um nun schliesslich möglichst unter den Verhältnissen des Weines zu arbeiten, nahm ich analog den vorstehenden Versuchen nochmals dieselben Versuche unter Anwendung von Trauben- statt Rohrzucker vor. Den folgenden Bestimmungen fügte ich auch eine Berechnung des Moleküles hinzu, weil ja gerade der Traubenzuckergehalt bei der Berechnung des Durchschnittsmoleküles im Extrakte von Bedeutung ist. Die Abweichung des berechneten Moleküls (169,17) von dem thatsächlichen (180) entspricht den von Arrhenius und Beckmann gelegentlich ihrer Bestimmungen des Traubenzuckers[1]) beobachteten Fehlergrössen.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 495.

Fünf Procent Traubenzucker ergaben:

	Erniedrigung	Molecul.
in Wasser:	0,588	169,17
in $2^1/_2{}^0/_0$ Alkohol:	0,706	141,64
in $5^0/_0$ Alkohol:	0,835	119,76.

Fünf Procent Traubenzucker ergeben also eine um $0{,}835 - 0{,}588 = 0{,}247^0$ grössere Erniedrigung in fünfprocentigem Alkohol als in Wasser. Zieht man in Betracht, dass bei Süssweinen etwa zwölf Procent Alkohol und ebensoviel Traubenzucker enthalten, so kann allein durch dieses Verhalten des Traubenzuckers in alkoholischer Lösung bei Süssweinen eine Differenz von $0{,}247 \times 2{,}5 = 0{,}617^0$ erklärt werden.

Um indessen ganz sicher über die beobachtete Differenz zu sein, machte ich schliesslich noch den Versuch, einen Wein künstlich nachzuahmen, um dann zu sehen, ob ich bei Gegenwart und Abwesenheit des Alkohols wieder die verschiedenen Grössen für das Extraktmolekül erhalten würde.

Ein „Meneser Ausbruch“ enthielt $16\,^0/_0$ Traubenzucker und $11{,}4\,^0/_0$ Alkohol. Der Wein an sich gab:

Erniedrigung = 7,510; Alkohol, Erniedrigung = 4,484
— 7,039 Extrakt, „ = 2,555
0,471 addirt = 7,039

$0{,}471^0$ Differenz waren auch bei diesem Weine in dem früheren Sinne vorhanden.

Ich mischte nun einerseits einen eilfprocentigen Alkohol, derselbe gab Erniedrigung = 4,640; andrerseits alle anderen Bestandtheile nach der Analyse des Weines, nämlich in 100 ccm: Weinstein 0,626. $KHSO_4 = 0{,}104$. $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O = 0{,}0127$. $CaCl_2 = 0{,}0416$. $NaCl = 0{,}0416$. Glycerin 1,5 und Traubenzucker 16,169.

Erniedrigung dieser Extraktlösung = 2,525
Dazu die obige des Alkohols = 4,640
addirt = 7,165.

Beide Bestandtheile gemischt und auf das gleiche Volumen gebracht wie vorher, ergaben Erniedrigung = 7,576. Ich

erhielt also auch hier eine Differenz von 7,576—7,165 = 0,411, oder $^6/_{100}{}^0$ weniger als bei dem natürlichen Weine.

Um den Einfluss, welchen die Gegenwart eines dritten Körpers auf wässerige Rohrzuckerlösungen ausübt, allgemein darzuthun, sind einige orientirende Versuche ausgeführt worden. Zunächst benützte ich wässerige Lösungen von vier verschiedenen Körpern, bestimmte deren Gefrierpunkte und, von diesen aus gerechnet, die Erniedrigungen, welche je fünf Procent Traubenzucker in diesen Lösungen hervorbrachten.

Fünf Procent Traubenzucker erniedrigten:

in	$2^1/_2$	procentigem Methyl-Alkohol . . .	0,716.
in	5	„ „ „ . . .	0,882.
in	$2^1/_2$	procentiger Aceton-Lösung . . .	0,647.
in	5	„ „ „ . . .	0,730.
in	$2^1/_2$	„ Eisessig-Lösung . . .	0,637.
in	5	„ „ „ . . .	0,675.
in	$2^1/_2$	„ Chloralhydrat-Lösung .	0,589.
in	5	„ „ „ . .	0,605.
in	$2^1/_2$	procentigem Aethyl-Alkohol (s. oben)	0,706.
in	5	„ „ „ „ .	0,835.

Vergleicht man die hier gegebenen Werthe, so kommt der in reinem Wasser erhaltenen Erniedrigung von 0,588° nur der in Chloralhydrat-Lösung erhaltene von 0,589 resp. 0,605 annähernd gleich, während alle anderen Resultate grössere Erniedrigungen bei Anwesenheit schon eines gelösten Körpers ergeben. Es könnte dies zu der Vermuthung führen, dass die zuerst gelösten Stoffe Lösungsmittel entziehend, also das Concentrationsverhältniss ändernd wirkten, dann also die erhaltene Erniedrigung des in zweiter Reihe gelösten Körpers einer anderen Concentration entspräche, folglich nur bei Einsetzen dieser berichtigten Concentration ein richtiges Molekulargewicht ergeben könnte. In der That scheinen die bei den Chloralhydrat-Lösungen gefundenen Erniedrigungszahlen für diese Annahme zu sprechen, weil Chloralhydrat, als eine mit Wasser gesättigte Verbindung, in Wasser gelöst, jedenfalls kein solches mehr in sich aufnimmt; andererseits ergeben die

Lösungen von Methyl-Alkohol noch grössere Abweichungen als die des Aethyl-Alkohols, was für dieselbe Annahme stimmen würde, da bekanntermassen Methyl-Alkohol stärker Wasser anziehend wirkt als Aethyl-Alkohol. Gegen die Annahme sprechen dagegen wieder die bei Eisessiglösungen beobachteten geringeren Abweichungen – geringer als bei Methyl-Alkohol —, während gerade Eisessig stark Wasser anziehend wirkt.

Schliesslich bestimmte ich noch das Molekül des Kamphors (= 152), einerseits in reinem Benzol, andererseits in solchem, welches fünf Procent Naphtalin resp. reines Butterfett gelöst enthielt, indem ich zur Lösung gleicher Mengen Kamphor gleiche Volumina Benzols und Naphtalin oder Butter enthaltenden Benzols anwendete.

Fünf Procent Kamphor ergaben in:

	Erniedrig.	Molecul.
Benzol	1,673	149,47
„ , Kontrollversuch	1,669	149,79
„ , 5% Naphtalin enthaltend . .	1,682	148,60
„ , „ „ „ , Kontrollvers.	1,686	148,29
„ , 5% Butterfett enthaltend . .	1,693	147,67
„ , 10% „ „ . .	1,695	147,50.

Bei diesen Versuchen mit Kamphor in Benzol zeigt sich die Zunahme der Erniedrigung bei Gegenwart schon eines gelösten Körpers nicht in dem Masse, wie bei den wässrigen Lösungen beobachtet; die Verringerung der Molekulargrösse ist eine verhältnissmässig kleine. Insbesondere ergab die Kamphorbestimmung in dem Benzol, welches Butterfett gelöst enthielt, keine derartig starke Zunahme der Erniedrigung, als nach der vermutheten Eigenschaft des Butterfettes, viel Lösungsmittel in sich aufzusaugen, zu erwarten war.

Wie man sieht, ist es nicht ganz gleich, ob die Gefrierpunktserniedrigung im reinen Lösungsmittel bestimmt wird oder bei Gegenwart eines dritten Körpers. Wie gross der Einfluss des letzteren sein wird, ist einstweilen für jeden Fall durch besondere Versuche festzustellen.

Rohrzuckerbestimmung.

Am Schlusse meiner Ausführungen über Gefrierpunkts-Erniedrigungen angelangt, bleibt mir noch übrig, auf eine Möglichkeit hinzuweisen, diese Methode mit Vortheil zur Ermittelung unvergohrener Zuckerarten zu benützen: Wie schon oben erwähnt, wurde ein Wein, der keinen unvergohrenen Zucker enthielt, bei mehrstündigem Erhitzen mit Weinsäure nicht verändert; er ergab denselben Gefrierpunkt nach wie vor dem Kochen. Gleiche Versuche wiederholte ich mit „Oberingelheimer“ und „Niersteiner Glöck“; an Stelle der Weinsäure verwendete ich jetzt aber Benzol-Sulfonsäure, weil diese sich bei Invertirungsversuchen, welche Regensburger[1]) mit Maltose im Biere vornahm, als schneller und intensiver wirkend wie Weinsäure erwiesen hatte. Vor Salzsäure und anderen Säuren hat die Benzol-Sulfonsäure den grossen Vorzug, überhaupt nicht flüchtig zu sein. Die Versuche ergaben wiederum, dass auch diese Weine ihren Gefrierpunkt vollständig unverändert bewahrten, nachdem dieselben zwei Stunden am Rückflusskühler mit zwei Procent Benzol-Sulfonsäure gekocht waren.

Ich setzte nunmehr dem „Oberingelheimer“ zwei, drei und fünf Procent Rohrzucker und jedesmal zwei Procent Benzol-Sulfonsäure zu, bestimmte den Gefrierpunkt des Gemisches und erhitzte dann zwei Stunden. Aus der Formel für Molekulargewichtsbestimmungen lässt sich durch Umrechnung, und wenn die Molekulargrösse des betreffenden Körpers bekannt ist (hier = 180), der Procentgehalt berechnen: $^0/_0 = \frac{180 \cdot E}{18{,}9}$. Es bleibt nur zu berücksichtigen, dass der Gefrierpunkt des Weines bereits das Molekül des zu invertirenden Rohrzuckers in sich ausdrückt, also nur das Zurückgehen des Rohrzucker-Moleküls (342) auf das des Traubenzuckers (180) in Betracht kommt. Wie aus allen Versuchen, die auf diese Weise durchgeführt worden, zu ersehen, erhält

1) Dissertation, Erlangen, 1893.

man aber für den invertirten Rohrzucker, d. h. also für den erhaltenen Traubenzucker, stets ein Molekül von ungefähr 175, statt 180, so dass man, um richtige Procentzahlen zu erhalten, besser 175 als 180 einsetzt. Der erhaltene Traubenzuckergehalt ist natürlich durch 2 zu dividiren, um den Rohrzuckergehalt zu finden, oder gleich die erhaltene Erniedrigung doppelt zu nehmen. Die anzuwendende Formel zur Ermittelung des Procentgehaltes an Rohrzucker lautet also:

$$\% = \frac{2 \times \text{Erniedrig.} \times 175}{18{,}9},$$

worin mit Erniedrigung die gegen den Gefrierpunkt des Weines + Säure vor dem Invertiren erlittene gemeint ist.

Zu den nachfolgenden Versuchen benützte ich, um den oben abgehandelten Einfluss des Alkohols auf die Erniedrigungen zu vermeiden, entgeistete Weine.

1) Oberingelheimer + 2% Benzol-Sulfonsäure
+ 2% Rohrzucker, Gefrierpunkt . . = 4,835
Oberingelheimer + 2% Benzol-Sulfonsäure,
nach zweistündigem Kochen . . . . = 4,726
Molecul. = 174,11. Erniedrig. = 0,109.

2) Ebenso + 3% Rohrzucker . . . . . = 4,780
„ „ „ „ , Invertirt . . = 4,618
Molecul. = 175,54. Erniedrig. = 0,162.

3) Ebenso + 5% Rohrzucker . . . . . = 4,615
„ „ „ „ , Invertirt . . = 4,346
Molecul. = 176,10. Erniedrig. = 0,269.

Nach obiger Formel berechnet erhielt ich:

1) $\frac{2 \times 0{,}109 \times 175}{18{,}9} = 2{,}01\%$.

2) $\frac{2 \times 0{,}162 \times 175}{18{,}9} = 2{,}99\%$.

3) $\frac{2 \times 0{,}269 \times 175}{18{,}9} = 4{,}98\%$.

Aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dass hier eine wirklich brauchbare Methode zur Rohrzuckerbestimmung ge-

geben ist. Die Resultate lassen an Genauigkeit wohl kaum zu wünschen übrig, — so dass die Methode immerhin neben der Allihn'schen Methode wird Berücksichtigung finden können, besonders da die Untersuchung weniger Operationen erfordert als die quantitative zweimalige Bestimmung des Kupferoxyduls.

B. Versuche mit der Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit der Weine an sich.

Neben den Untersuchungen über Gefrierpunkts-Erniedrigung der Weine nahm ich solche über ihre Fähigkeit, die Elektricität zu leiten, vor. Eine Berechnung der Affinitäts-Konstante, des Ostwald'schen Werthes k, für die gesammten im Weine vorhandenen Electrolyte war, wie schon oben gesagt[1]), nicht möglich, weil es für die nicht einheitlichen Moleküle keine Konstante geben kann, man vielmehr bei verschiedenen Verdünnungen verschiedene Werthe für k erhalten würde. Auch erschien nicht angängig, das molekulare Leitvermögen μ^v zu berechnen und immer diesen Werth zur Vergleichung zu benützen: $\mu^v = k \cdot \frac{a \cdot v}{b \cdot w}$, weil die Zahl v, welche in der eben angegebenen Formel die Anzahl Liter vorstellt, in welcher ein Gramm Molekül des betreffenden Leiters gelöst ist, bei den verschiedenen, in Betracht kommenden Körpern nicht zu bestimmen war. Bezeichnete ich andrerseits das Volumen des Weines einfach mit $v = 1$, so war mir allerdings ein Vergleichsmodus für die verschiedenen Weinsorten gegeben, aber ohne Rücksicht auf ihren Gehalt an Salzen und Säuren.

Da nun der Säuregehalt bei den untersuchten Weinen

1) S. Einleitung.

mit Ausnahme des einzigen: Oberingelheimer (0,987) immer ca. 0,5 Procent beträgt, und überhaupt die absolute Leitfähigkeit der Säuren geringer als die der Salze ist, so richtete ich meine Berechnung derartig ein, dass ich, die Aschensalze besonders ins Auge fassend, stets mit einer bestimmten Salzlösung als Einheit verglich, hieraus die relative Leitfähigkeit des Weines ermittelte und aus dem so erhaltenen Werthe unter Berücksichtigung der im Weine enthaltenen Aschenprocente zum unmittelbaren Vergleiche geeignete Zahlen der verschiedenen Weinsorten erhielt. Sehr bequem zur Vornahme dieser Vergleiche war als Einheit die schon oft benützte $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung zu gebrauchen; in der folgenden Formel ist also die Leitfähigkeit der $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung = 1 gesetzt, wobei eine besondere Einfügung des Werthes v für diese Einheit überflüssig ist:

$$A : 1 = \frac{v \cdot \frac{a}{b}}{w} : \frac{\frac{\alpha}{\beta}}{w_1}$$

$$\text{oder } A = \frac{v \cdot \frac{a}{b} \cdot w_1}{\frac{\alpha}{\beta} \cdot w}, \text{ worin}$$

v = der Verdünnung des Weines (der Wein an sich, v = 1).

$\frac{a}{b}$ = dem Verhältniss des linken zum rechten Theile der Brücke, beim Weine.

$\frac{\alpha}{\beta}$ = demselben Verhältniss bei der Einheit ($^1/_{50}$ KCl).

w = dem beim Weine angewendeten Vergleichswiderstande.

w_1 = dem bei der Einheit „ „

Aus dieser Gleichung resultirt die mit A bezeichnete relative Leitfähigkeit. Ferner verhält sich die der Leitungseinheit entsprechende Aschenmenge im Weine wie die Aschenprocente zur relativen Leitfähigkeit: $\frac{\text{Aschen } \%}{A} = \frac{x}{1}$, oder diejenige Menge Asche, welche einer Leitungseinheit, auf $^1/_{50}$

Chlorkaliumlösung bezogen, entspricht, ist $R = \frac{\text{Aschen } {}^0/_0}{A}$.

Bei dieser Art, die Leitfähigkeiten zu berechnen, ist es nicht nöthig, die sonst zur Berechnung von μ^v immer gebrauchte Kapacität des Apparates zu bestimmen; es ist nur nöthig, für die $^1/_{50}$ Chlorkaliumlösung die Zahl a auf der Brücke festzustellen und $\frac{a}{b}$, oder vielmehr $\frac{\alpha}{\beta}$ in obiger Formel mit dem $\frac{a}{b}$ des Weines in Beziehung zu setzen.

Um den Veränderungen, welche die Kapacität des Apparates erleidet, zu begegnen, bestimmte ich alle zwei Tage die Zahlen $\frac{\alpha}{\beta}$ für $^1/_{50}$ Chlorkaliumlösung; die jedesmal zutreffenden Bestimmungen sind den Versuchen der einzelnen Weine vorausgeschickt.

Bevor ich nun zu den Versuchen überging, überzeugte ich mich, dass das für die Verdünnungen anzuwendende destillirte Wasser von genügender Reinheit war. Dasselbe ergab einmal bei w = 2000 a = 55, vier Wochen später a = 59; $\frac{a}{b}$ im Mittelwerthe = 0,0582, was mit $^1/_{50}$ Chlorkalium bei 100 w $\left(\frac{\alpha}{\beta} = 2{,}425\right)$ verglichen, für dieses Wasser $A = \frac{0{,}0582 \cdot 100}{2{,}425 \cdot 2000} = 0{,}0012$ ergiebt, ein Werth, den man als sehr unbedeutend vernachlässigen kann.

Oberingelheimer.

Als ersten Wein für die Bestimmung der Leitfähigkeit wählte ich wieder den „Oberingelheimer“; derselbe enthält 0,242 ${}^0/_0$ Asche. Die in den nachfolgenden Tabellen unter a_2 angegebenen Zahlen sind die Ergebnisse der zur Kontrolle wiederholten Versuche.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung.				Oberingelheimer.				
w_1	α_1	α_2	$\alpha:\beta$	v	w	a_1	a_2	a:b
10	194	—	0,2407	1	20	311	—	0,4514
20	324	325	0,4793		40	475	—	0,9048
30	420	—	0,7241		100	692	693	2,247
40	491	—	0,9646	2	40	380	—	0,6129
50	545	544	1,198		100	606	607	1,538
60	590	591	1,439		160	710	—	2,448
70	631	—	1,710	4	40	277	276	0,3831
80	665	—	1,985		100	489	490	0,957
90	687	—	2,195		200	657	—	1,915
100	708	709	2,425					

Aus diesen Zahlen berechnete ich also:

1) Relative Leitfähigkeit $A = \frac{v \cdot (a:b) \cdot w_1}{(\alpha:\beta):w}$.

2) Die Aschenmenge, welche einer Leitungseinheit entspricht, $R = \frac{\text{Aschen } \%}{A.}$

$v = 1.$

w	w_1	A.	R.
20	20	0,933	0,259
20	60	0,941	0,257
40	40	0,939	0,257
40	80	0,911	0,265
100	30	0,931	0,260
100	100	0,926	0,261
		mittel	0,260

$v = 2.$

w	w_1	A.	R.
40	20	1,279	0,189
40	40	1,271	0,190
100	60	1,273	0,190
100	50	1,284	0,189
100	100	1,270	0,191
160	40	1,263	0,191
		mittel	0,190

$v = 4.$

w	w_1	A.	R.
40	100	1,579	0,153
40	40	1,589	0,152
100	50	1,589	0,152
100	20	1,597	0,152
200	50	1,598	0,151
200	100	1,579	0,153
		mittel	0,152

Niersteiner Glöck.

Asche = 0,189 %.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	289	288	0,4065
	40	446	—	0,8051
	100	667	668	2,003
2	40	350	349	0,5385
	100	572	—	1,336
	160	682	683	2,145

$^1/_{50}$ Chlorkalium wie oben.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	40	252	254	0,3369
	100	467	—	0,8762
	200	623	622	1,653

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	0,848	0,223
20	40	0,843	0,224
40	20	0,839	0,225
40	40	0,835	0,226
100	50	0,836	0,226
100	100	0,826	0,228
		mittel	0,225

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,124	0,168
40	100	1,110	0,170
100	50	1,115	0,169
100	40	1,108	0,171
160	40	1,111	0,170
160	60	1,118	0,169
		mitttel	0,170

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,399	0,135
40	100	1,397	0,135
100	50	1,442	0,131
100	40	1,441	0,131
200	100	1,401	0,133
200	50	1,395	0,134
		mittel	0,133

Sehnheimer.

Asche = 0,160 %.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung.

w_1	α_1	α_2	$\alpha : \beta$
10	181	—	0,2225
20	311	—	0,4514
30	401	400	0,6667
40	470	471	0,8094
50	528	527	1,114
60	573	572	1,336
70	610	—	1,564
80	641	642	1,793
90	669	668	2,012
100	691	692	2,247

Sehnheimer.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	40	377	376	0,6051
	70	516	—	1,066
	100	601	602	1,506
2	40	302	303	0,4327
	70	431	—	0,7575
	100	519	—	1,079
4	40	224	225	0,2887
	70	334	—	0,5015
	100	417	416	0,7153

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
40	40	0,672	0,237	40	20	0,959	0,166
40	80	0,675	0,237	40	80	0,965	0,166
70	70	0,682	0,235	70	70	0,968	0,165
70	20	0,675	0,237	70	20	0,959	0,166
100	100	0,660	0,241	100	100	0,961	0,166
100	50	0,676	0,237	100	50	0,968	0,165
		mittel	0,237			mittel	0,166

v = 4

w	w_1	A.	R.
40	40	1,297	0,123
40	20	1,279	0,125
70	70	1,283	0,125
70	30	1,289	0,124
100	50	1,283	0,125
100	100	1,274	0,126
		mittel	0,125

„Samos".

Asche = 0,2375 %.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung				„Samos".				
w_1	a_1	a_2	$\alpha:\beta$	v	w	a_1	a_2	a:b
10	194	—	0,2407	1	40	384	—	0,6234
20	324	325	0,4793		100	609	—	1,558
30	420	—	0,7241		160	715	714	2,509
40	491	—	0,9646	2	40	349	347	0,5361
50	545	544	1,198		100	572	573	1,336
60	590	591	1,439		200	729	—	2,690
70	631	—	1,710	4	40	259	—	0,3495
80	665	—	1,985		100	466	—	0,8727
90	687	—	2,195		200	638	639	1,762
100	708	709	2,425					

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R	w	w_1	A.	R.
40	40	0,646	0,367	40	40	1,111	0,214
40	20	0,650	0,365	40	20	1,119	0,212
100	100	0,643	0,369	100	50	1,115	0,213
100	50	0,650	0,365	100	100	1,102	0,215
160	40	0,650	0,365	200	50	1,122	0,211
160	20	0,654	0,363	200	100	1,109	0,214
		mittel	0,365			mittel	0,214

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,449	0,164
40	20	1,458	0,163
100	50	1,456	0,163
100	100	1,440	0,165
200	50	1,470	0,162
200	100	1,453	0,163
		mittel	0,163.

Sherry.

Asche = 0,245 %.

$^1/_{50}$ KCl, $10 w_1$ bis $50 w_1$				$^1/_{50}$ KCl, $60 w_1$ bis $100 w_1$			
w_1	a_1	a_2	$a:\beta$	w_1	a_1	a_2	$a:\beta$
10	191	—	0,2361	60	581	582	1,387
20	318	317	0,4663	70	618	—	1,618
30	411	410	0,6978	80	648	649	1,841
40	482	—	0,9305	90	672	—	2,049
50	535	—	1,141	100	698	699	2,311

Sherry.

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	277	276	0,3831
	40	423	424	0,7331
	100	646	—	1,825
2	40	358	—	0,5576
	100	581	580	1,387
	200	732	733	2,731
4	40	261	—	0,3532
	100	465	466	0,8692
	200	633	—	1,725

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	0,822	0,298
20	40	0,823	0,298
40	40	0,788	0,310
40	80	0,797	0,307
100	50	0,800	0,306
100	100	0,792	0,309
		mittel	0,307

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,174	0,209
40	40	1,198	0,205
100	50	1,206	0,203
100	100	1,200	0,204
200	50	1,192	0,206
200	100	1,182	0,207
		mittel	0,206

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,496	0,163
40	20	1,536	0,160
100	50	1,523	0,160
100	100	1,504	0,163
200	50	1,512	0,162
200	100	1,501	0,163
		mittel	0,162.

Für die sämmtlichen untersuchten Weine zusammengestellt ist im Mittelwerthe R = bei

	v_1	v_2	v_4
Oberingelheimer	0,260	0,190	0,152
Niersteiner Glöck	0,225	0,170	0,133
Sehnheimer	0,237	0,166	0,125
Samos	0,365	0,214	0,163
Sherry	0,307	0,206	0,162.

Bei diesen fünf Sorten fällt es sofort auf, dass die Werthe für R sich bei den drei ersten Weinen sehr nähern; dieselben sind in der ursprünglichen Verdünnung, also die Weine an sich, zwar abweichend von einander, nehmen aber mit den Verdünnungen ziemlich proportional ab; dagegen verhalten sich die zwei letzten Sorten, welche stärkeren Alkoholgehalt als die drei anderen aufweisen, vollständig anders. Die Zahl R ist hier grösser, d. h. es ist eine grössere Menge ihrer Asche nothwendig, um eine Leitungseinheit zu ersetzen; die Zahl A, die relative Leitfähigkeit, ist geringer. Die Annahme, dass der höhere Alkoholgehalt diese Abweichung gegenüber den anderen Weinen ausmacht, wird dadurch bestärkt, dass mit den Verdünnungen, — die natürlich mit Wasser ausgeführt wurden —, die Werthe R bei diesen zwei Sorten schneller abfallen als bei den anderen und bei v_4 die Werthe der anderen Weine schon ziemlich erreichen, — was ja durch die immer fortschreitende Verdünnung des Alkohols zu erklären wäre.

Einfluss des Alkohols.

Um diesen angenommenen Einfluss des Alkohols näher kennen zu lernen, destillirte ich von vier Weinen den Alkohol

ab, füllte auf das ursprüngliche Volumen auf und bestimmte nun die Leitfähigkeit. Zu diesen Versuchen wählte ich die zwei alkoholärmeren „Oberingelheimer" und „Niersteiner Glöck", den sechzehn Procent Alkohol enthaltenden Sherry und den griechischen Süsswein von Samos mit fünfzehn Procent Alkohol und fünfzehn Procent Zucker, welch' letztgenannter Wein mir also neben dem Einflusse des Alkohols den eines zweiten enthaltenen Nichtleiters illustriren konnte.

Oberingelheimer ohne Alkohol.

Asche = 0,242 %.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung				Oberingelheimer ohne Alkohol				
w_1	a_1	a_2	$a:\beta$	v	w	a_1	a_2	a:b
10	194	—	0,2407	1	20	391	393	0,642
20	324	325	0,4793		40	567	—	1,309
30	420	—	0,7241		100	767	766	3,292
40	491	—	0,9646	2	30	365	—	0,5748
50	545	544	1,198		40	431	432	0,7575
60	590	591	1,439		100	656	—	1,907
70	631	—	1,710	4	40	299	—	0,4265
80	665	—	1,985		100	522	520	1,092
90	687	—	2,195		200	682	683	2,145
100	708	709	2,425					

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,339	0,180
20	40	1,340	0,180
40	40	1,358	0,178
40	80	1,318	0,183
100	50	1,365	0,178
100	100	1,358	0,178
		mittel	0,179

v = 2.

w	w_1	A.	R.
30	30	1,588	0,152
30	60	1,599	0,151
40	20	1,580	0,153
40	40	1,571	0,154
100	50	1,575	0,154
100	100	1,573	0,154
		mittel	0,153

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,772	0,137
40	20	1,779	0,136
100	50	1,793	0,135
100	100	1,809	0,134
200	50	1,790	0,135
200	100	1,768	0,137
		mittel	0,136.

Niersteiner ohne Alkohol.

$^1/_{50}$ Chlorkaliumlösung wie oben. Asche = 0,189 %.

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	365	366	0,5748
	40	532	—	1,137
	100	744	—	2,906
2	40	393	394	0,6475
	100	621	—	1,639
	200	769	768	3,329
4	40	275	—	0,3793
	100	488	489	0,9531
	200	657		1,913

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,199	0,157
20	40	1,192	0,159
40	40	1,179	0,160
40	80	1,146	0,165
100	50	1,203	0,157
100	100	1,198	0,157
	mittel		0,157

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,351	0,140
40	40	1,343	0,141
100	50	1,368	0,138
100	100	1,352	0,140
200	50	1,390	0,136
200	100	1,372	0,138
	mittel		0,139

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,576	0,120
40	20	1,581	0,119
100	50	1,591	0,119
100	100	1,572	0,120
200	50	1,596	0,118
200	100	1,578	0,119
	mittel		0,119.

Sherry ohne Alkohol.

Asche = 0,245 %.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung

w^1	a_1	a_2	$\alpha:\beta$
10	191	—	0,2361
20	318	317	0,4663
30	411	410	0,6978
40	482	—	0,9305
50	535	—	1,141
60	581	582	1,387
70	618	—	1,618
80	648	649	1,841
90	672	—	2,049
100	698	699	2,311

Sherry ohne Alkohol.

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	386	385	0,6287
	40	547	—	1,208
	100	748	747	2,968
2	40	406	407	0,6835
	100	625	—	1,667
	200	769	770	3,329
4	40	294	—	0,4164
	80	445	444	0,8018
	200	656		1,907

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,348	0,182
20	40	1,351	0,182
40	40	1,298	0,189
40	80	1,312	0,187
100	50	1,301	0,188
100	100	1,284	0,190
		mittel	0,186

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,466	0,167
40	40	1,469	0,167
100	50	1,461	0,168
100	80	1,449	0,169
200	50	1,459	0,168
200	80	1,447	0,169
		mittel	0,168

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,764	0,139
40	20	1,786	0,138
80	20	1,741	0,141
80	40	1,739	0,141
200	50	1,753	0,139
200	100	1,745	0,140
		mittel	0,140.

Samos ohne Alkohol.

Asche = 0,2375 %.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung.

w_1	α_1	α_2	$\alpha:\beta$
10	194	—	0,2407
20	322	321	0,4749
30	415	—	0,7265
40	484	—	0,938
50	540	541	1,174
60	585	584	1,410
70	625	—	1,667
80	651	652	1,865
90	679	—	2,115
100	701	—	2,344

Samos ohne Alkohol.

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	300	301	0,4286
	40	456	—	0,8382
	100	677	678	2,096
2	40	397	—	0,6584
	80	566	567	1,304
	160	725	—	2,636
4	40	304	—	0,4368
	100	512	513	1,049
	200	684	—	2,165

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	0,903	0,263
20	40	0,914	0,260
40	40	0,894	0,265
40	80	0,898	0,264
100	50	0,893	0,265
100	100	0,894	0,265
		mittel	0,264

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,404	0,169
40	20	1,386	0,171
80	80	1,398	0,170
80	40	1,390	0,171
160	40	1,405	0,169
160	80	1,413	0,169
		mittel	0,170

$v = 4$.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,840	0,129
40	40	1,863	0,127
100	50	1,787	0,132
100	100	1,790	0,132
200	50	1,844	0,129
200	100	1,847	0,129
		mittel	0,129.

$R = \frac{\text{Aschen }\%}{A}$ der entgeisteten Weine ist = bei

	v_1	v_2	v_4
Oberingelheimer:	0,179	0,153	0,136
Niersteiner Glöck:	0,157	0,139	0,119
Sherry:	0,186	0,168	0,140
Samos:	0,264	0,170	0,129.

Die für die Weine ohne Alkohol erhaltenen Werthe zeigen in der That eine grössere Uebereinstimmung als die der Weine an sich: Sherry hatte ursprünglich eine von den anderen erheblich abweichende Grösse R, jetzt stimmt sie annähernd mit dem R des Oberingelheimer überein, während der süsse Samos erheblich grössere Werthe für R beibehält, also kleinere relative Leitfähigkeiten besitzt. Dass hier, wo der Einfluss des Alkohols beseitigt, die schlechtere Leitfähigkeit durch die Gegenwart des Zuckers bedingt ist, erhellt aus den später folgenden Versuchen, einen künstlichen Wein unter stufenweisem Zusatze seiner Bestandtheile leiten zu lassen.

Um mich nun zu überzeugen, dass bei den zuckerarmen Weinen die Gegenwart des Alkohols das Zurückgehen der Leitfähigkeit bedingt, und nicht vielleicht durch das Erhitzen beim Abdestilliren des Alkohols oder durch irgend welche Versehen Fehler in meine Berechnungen hineingerathen, erhitzte ich einerseits „Oberingelheimer“ eine Stunde am Rückflusskühler, liess an diesem selbst wieder erkalten und erhielt jetzt dieselben Leitfähigkeiten wie vor dem Kochen, so dass die Erhitzung beim Abdestilliren keine Fehlerquelle in sich schliessen kann. — Andrerseits machte ich mit „Niersteiner

Glöck" den Versuch, den abdestillirten Alkohol dem vorher eingeengten Destillationsrückstande wieder hinzuzufügen und auf das ursprüngliche Volumen des Weines wieder aufzufüllen. Ich erhielt durch den jetzt wieder gegenwärtigen Alkohol die Zahlen des Weines auf der Brücke wieder, mit Abweichung von 2—3 mm.

Hierdurch ist es klar erwiesen, dass veränderte Dissociationsverhältnisse der Aschensalze bei Gegenwart von Alkohol vorhanden sind, bei Gegenwart eines Nichtleiters die Leitfähigkeit gelöster Körper herabgedrückt wird. Um hierüber noch weitere Belege zu sammeln, bestimmte ich zunächst die Zahlen A und R der $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung in ihrer zweiten und vierten Verdünnung und verglich diese mit derselben zweiten und vierten Verdünnung, zu deren Bereitung ich aber nicht Wasser, sondern zehnprocentigen Alkohol der $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung hinzufügte. A und R der $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung, v_1, sind natürlich = 1, der Einheit entsprechend. Die $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung enthält, in Procenten ausgedrückt, 0,149 % KCl, so dass also $R\left(\frac{\text{Aschen}\,\%}{A}\right) = \frac{0{,}149}{A}$ zu setzen ist.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung
$w_1 = 10 - 50$

v	w_1	α_1	α_2	$\alpha:\beta$
1	10	191	·	0,2361
	20	318	317	0,4663
	30	411	410	0,6978
	40	482	—	0,9305
	50	535	—	1,141

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung
$w_1 = 60 - 100$

v	w_1	α_1	α_2	$\alpha:\beta$
1	60	581	582	1,387
	70	618	—	1,618
	80	648	649	1,841
	90	672	—	2,049
	100	698	699	2,311

$^1/_{50}$ KCl; Verdünnungen mit Wasser

v	w	a_1	a_2	a:b
2	40	325	324	0,4815
	90	517	—	1,070
	100	544	—	1,193
	160	655	654	1,899
4	60	278	279	0,385
	100	385	—	0,626
	200	553	—	1,237
	400	714	713	2,497

$^1/_{50}$ KCl; Verdünnungen mit 10 % Alkohol

v	w	a_1	a_2	a:b
2	40	288	289	0,4045
	90	477	—	0,9121
	100	501	502	1,004
	160	615	—	1,597
4	60	270	—	0,3699
	100	376	377	0,6026
	200	546	345	1,203
	400	707	—	2,413

A und R der mit Wasser bereiteten Verdünnungen ist = (Asche = 0,149 %)

v = 2.				v = 4.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
40	20	1,033	0,144	100	50	1,097	0,135
40	40	1,035	0,144	100	100	1,084	0,137
100	50	1,046	0,142	200	50	1,084	0,137
100	100	1,033	0,144	200	100	1,071	0,139
160	80	1,032	0,144	400	50	1,094	0,135
160	40	1,020	0,146	400	100	1,080	0,138
		mittel	0,144			mittel	0,137.

A und R der mit zehnprocentigem Alkohol bereiteten Verdünnungen =

v = 2.				v = 4.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
40	20	0,867	0,160	100	50	1,056	0,141
40	40	0,869	0,160	100	100	1,043	0,142
100	50	0,879	0,159	200	50	1,054	0,141
100	100	0,869	0,160	200	100	1,041	0,143
160	40	0,859	0,173	400	50	1,057	0,141
160	80	0,867	0,160	400	100	1,043	0,142
		mittel	0,160			mittel	0,142.

R ist bei v = 2 in Wasser = 0,144, bei v = 4 = 0,137.
R ist bei v = 2 in 10 % Alkohol = 0,160, bei v = 4 = 0,142.

Auch aus diesem Versuche ist wieder deutlich das Zurückgehen des Leitvermögens auf Zusatz von Alkohol zu konstatiren. Und soviel steht jetzt fest, dass über die Leitfähigkeit der Weine als solcher keine sicheren Werthe gegeben werden können, sondern dass, um zu solchen Werthen zu gelangen, vorher der Alkohol entfernt werden muss.

Betrachtet man den Einfluss, welchen die Gegenwart von Alkohol ausübt, so ist es klar, dass die Verminderung des Leitvermögens, welche erwiesen wurde, einer geringeren Dissociation der enthaltenen Leiter entspricht, als der Dissociation in wässriger Lösung. Dieselbe Beobachtung wurde bereits von Arrhenius [1]) gemacht, nämlich, dass das Leitvermögen

1) Zeitschr. für physikal. Chemie IX, 487.

gelöster Körper auf Zusatz von Nichtleitern zurückgeht. Indessen steht diese anscheinend verringerte Dissociation in alkoholischen Lösungen in direktem Widerspruche mit den im ersten Theile dieser Arbeit, bei den Gefrierpunkts-Erniedrigungen, gemachten Beobachtungen. Dort erniedrigten Chlorkalium-Lösungen von genau gleichem Procentgehalte stärker, wenn die Lösung mit Alkoholen, als wenn sie mit Wasser bereitet worden, — die Erniedrigung selbstverständlich von dem absoluten Gefrierpunkte des Lösungsmittels gerechnet —. Diese stärkeren Erniedrigungen bei Gegenwart von Alkohol entsprechen, numerisch betrachtet, gerade einer grösseren Dissociation der Moleküle.

Um diese nebeneinander unmöglichen Erscheinungen zu erklären, prüfte ich dieselben Chlorkalium-Lösungen, die ich bei den Versuchen über Gefrierpunkts-Erniedrigungen benützt, auf ihr Leitvermögen und berechnete aus Gefrierpunkts-Erniedrigung und Leitfähigkeit die Werthe „i“, welche nach Arrhenius[1]) die Anzahl der dissociirten Moleküle einer Lösung angeben. Die von Arrhenius angegebenen Formeln sind:

aus Gefrierpunkts-Erniedrigung: $i = \frac{\text{Erniedrig.} \times \text{berechnet. Molek.}}{{}^0/_0 \times \text{Konstante d. Lösungsmittels}}$,

aus Leitfähigkeit: $i = (\alpha - 1) + \frac{\mu^v}{\mu\infty}$,

worin α die Zahl der Jonen bedeutet, in welche das Molekül zerfällt. Für Chlorkalium ist $(\alpha - 1) = 1$, so dass die Formel einfach $i = 1 + \frac{\mu^v}{\mu\infty}$ heisst.

Aus Gefrierpunkts-Erniedrigung erhielt ich unter Einsetzung der Seite 17 gegebenen Zahlen in obige Formel:

1 % Chlorkalium, in Wasser gelöst, $i = \frac{0{,}487 \times 74{,}5}{1 \times 18{,}9} = 1{,}92.$

2 % Chlorkalium, in Wasser gelöst, $i = \frac{0{,}981 \times 74{,}5}{2 \times 18{,}9} = 1{,}93.$

1) Zeitschr. für physikal. Chemie I, 633.

$1\,^0/_0$ Chlorkalium, in $2^1/_2\,^0/_0$ Alkohol gelöst, $i = \frac{0{,}545 \times 74{,}5}{1 \times 18{,}9} = 2{,}19.$

$2\,^0/_0$ Chlorkalium, in $2^1/_2\,^0/_0$ Alkohol gelöst, $i = \frac{1{,}135 \times 74{,}5}{2 \times 18{,}9} = 2{,}24.$

$1\,^0/_0$ Chlorkalium, in $5\,^0/_0$ Alkohol gelöst, $i = \frac{0{,}625 \times 74{,}5}{1 \times 18{,}9} = 2{,}46.$

$2\,^0/_0$ Chlorkalium, in $5\,^0/_0$ Alkohol gelöst, $i = \frac{1{,}222 \times 74{,}5}{2 \times 18{,}9} = 2{,}41.$

Versuche mit stärker alkoholischen Lösungen wurden unterlassen, weil bei zu grosser Depression erfahrungsgemäss grössere Versuchsfehler unterlaufen. Dagegen fügte ich den obigen Lösungen für Bestimmung der Leitfähigkeit noch eine zehn- und eine zwanzigprocentige Alkohollösung mit je einem Procent Chlorkalium hinzu. Zu den folgenden Bestimmungen benützte ich wegen der starken Concentrationen das bekannte grössere Widerstandsgefäss mit zwei Oeffnungen, an welchem eine grössere Flüssigkeitssäule zwischen den beiden Elektroden sich befindet. v, d. h. die Anzahl Liter, in welcher ein Gramm-Molekül des Elektrolyten gelöst ist, ist bei einprocentiger Chlorkalium-Lösung = 7,45; bei zweiprocentiger = 3,725. Die Kapacität des Apparates war = 9253.

Ein Procent Chlorkalium:

v = 7,45.

in Wasser				in $2^1/_2\,^0/_0$ Alkohol			
w	a_1	a_2	μ^v	w	a_1	a_2	μ^v
200	258	259	119,81	200	238	—	107,61
300	344	—	120,36	300	320	—	108,16
400	411	410	120,56	400	385	386	107,88
600	512	—	120,55	600	483	—	107,33
800	582	583	120,64	800	554	553	107,50
		mittel	120,38			mittel	107,69

in $5\,^0/_0$ Alkohol

w	a_1	a_2	μ^v
200	223	224	98,12
300	301	—	98,92
400	366	—	99,48
600	463	462	99,16
800	535	—	99,18
		mittel	99,14

Ein Procent Chlorkalium:

$v = 7{,}45$.

in 10% Alkohol				in 20% Alkohol			
w	a_1	a_2	μ^v	w	a_1	a_2	μ^v
200	203	—	87,75	300	212	213	61,97
500	389	390	87,76	500	311	–	62,11
700	471	—	87,69	800	419	–	62,05
1000	560	559	87,75	1000	473	474	61,99
1500	657	—	87,96	1500	576	—	62,39
		mittel	87,78			mittel	62,10

Zwei Procent Chlorkalium:

$v = 3{,}725$.

in Wasser				in 5% Alkohol			
w	a_1	a_2	μ^v	w	a_1	a_2	μ^v
200	397	—	113,47	200	360	—	96,92
300	496	497	113,05	300	457	458	96,68
400	568	567	113,23	400	529	—	96,54
500	622	—	113,47	500	584	585	96,78
600	664	—	113,51	600	628	627	96,79
		mittel	113,35			mittel	96,76

Mit Hülfe der nun erhaltenen Werthe μ^v und des Werthes $\mu\infty$, der für Chlorkalium = 121,65 ist, lässt sich nach der oben gegebenen Formel „i“ aus dem Leitvermögen berechnen. In der folgenden Tabelle wurden die Werthe i, welche aus der Leitfähigkeit berechnet sind, mit i_1, die aus der Gefriermethode schon oben berechneten als i_2 bezeichnet:

% KCl	Gelöst in:	μ^v	i_1	i_2
1	Wasser	120,38	1,92	1,92
1	$2^1/_2$ % Alkohol	107,69	1,885	2,19
1	5 % „	99,14	1,815	2,46
1	10 % „	87,78	1,720	—
1	20 % „	62,10	1,510	—
2	Wasser	113,35	1,93	1,93
2	5 % Alkohol	96,76	1,80	2,41

Die zwei Werthe für i aus Gefrierpunkts-Erniedrigung und aus Leitfähigkeit weichen, wie ersichtlich, nicht nur überhaupt ab, — ausser bei den wässrigen Lösungen, wo die

beiden Werthe genau gleich sind —, sondern sie weichen auch insofern von einander ab, als das i aus Gefrierpunkt mit dem Alkoholzusatze anwächst, während das i aus der Leitfähigkeit mit zunehmendem Alkoholgehalte kleiner wird.

Nun sind aber in neueren Arbeiten Correkturen angegeben, welche bei Berechnung von i aus dem Leitvermögen in Berücksichtigung der inneren Reibung anzubringen seien.

Nach Laüenstein[1]) ist das nach der Arrhenius'schen Formel berechnete i mit einem Correctionsfaktor $\varrho = \frac{s \cdot t}{\tau}$ zu multipliciren, in welcher Formel ist:

s = dem specifischen Gewicht der Lösung bei Versuchstemperatur,

t = der Anzahl Sekunden, mittelst der Rennuhr gemessen, in welcher die Lösung ein durch Marken an dem L.'schen Apparate abgegrenztes Volumen durchfliesst,

τ = der Anzahl Sekunden, welche Wasser für denselben Weg gebraucht.

Bei dem von mir benützten Apparate war τ bei $25^0 = 107$.

% KCl	Gelöst in:	s	t	ϱ	i_1	i_1 korrigirt	i_2
1	Wasser	1,006	108,5	1,033	1,92	1,993	1,92
1	$2^1/_2$ % Alkohol	0,997	121	1,127	1,885	2,124	2,19
1	5 % „	0,991	133	1,231	1,815	2,234	2,44
1	10 % „	0,987	161	1,489	1,720	2,56	—
1	20 % „	0,974	220	2,002	1,510	3,023	—
2	Wasser	1,012	110	1,026	1,93	1,98	1,93
2	5 % Alkohol	1,003	134	1,256	1,80	2,251	2,41

Nach diesen Resultaten steigen die korrigirten Zahlen i aus der Leitfähigkeit ebenso an wie die aus der Gefriermethode erhaltenen Werthe (i_2), so dass danach mit dem Alkoholgehalte eine Aenderung der Werthe im gleichen Sinne veranlasst wird, wie durch zunehmende Dissociation.

1) Zeitschrift f. physik. Chemie, IX, 429.

Leitfähigkeit der Chloride und Sulfate der Aschensalze.

Nachdem der Gegensatz, der sich in dem Dissociationsverhältnisse der Aschensalze in den Weinen bei Gefriermethode und Leitfähigkeit bemerkbar zu machen schien, nunmehr besprochen ist, will ich die letzten Versuche über Leitfähigkeit, die ich noch anstellte, hier anreihen.

In den alkoholfreien Weinen ist die Leitfähigkeit sämmtlicher im Weine enthaltenen Leiter unter dem Einflusse der gegenwärtigen Nichtleiter bestimmt worden. Nunmehr machte ich den Versuch, die Aschensalze allein als Chloride und Sulfate in rein wässriger Lösung leiten zu lassen, um zu sehen, wieviel der Leitfähigkeit auf die Aschensalze und wieviel auf die Säuren kommt.

Um die Aschen in Chloride überzuführen, rauchte ich dieselben zuerst mit Salzsäure, sodann noch einige Male mit vollständig flüchtigem Ammoniumchlorid ab und erhielt nach dem Auffüllen der wässrigen Lösung auf das Volumen des angewendeten Weines keine Schwefelsäure-Reaktion mehr; es waren also sämmtliche Salze in Chloride verwandelt. Zur Ueberführung der Aschen in Sulfate rauchte ich einfach mehrmals mit concentrirter Schwefelsäure ab und erhielt nach dem Auffüllen keine Chlorreaktion mehr, welche vorher im Weine vorhanden war.

Oberingelheimer, Chloride und Sulfate.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung

w_1	a_1	a_2	$a:\beta$
20	316	—	0,462
30	408	410	0,6892
40	479	—	0,9194
50	534	535	1,151
60	582	—	1,387
70	618	620	1,632
80	646	—	1,825
90	673	672	2,058
100	695	—	2,279

Oberingelheimer, Chloride 0,246 %

v	w	a_1	a_2	a:b
1	10	240	—	0,3132
	20	352	351	0,6089
	40	550	551	1,214
2	40	425	—	0,7392
	80	593	594	1,462
	120	688	—	2,198
4	40	288	287	0,4091
	100	516	517	0,9982
	200	674	—	2,067

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
10	20	1,326	0,186	40	20	1,600	0,154
10	40	1,355	0,182	40	40	1,608	0,153
20	20	1,318	0,187	80	40	1,590	0,155
20	40	1,324	0,186	80	80	1,602	0,154
40	40	1,321	0,186	120	60	1,585	0,155
40	80	1,330	0,185	120	100	1,603	0,153
		mittel	0,186			mittel	0,154

v = 4

w	w_1	A	R
40	20	1,732	0,142
40	40	1,770	0,140
100	50	1,734	0,142
100	100	1,752	0,140
200	50	1,795	0,137
200	100	1,814	0,136
		mittel	0,140

Oberingelheimer, Sulfate.

0,272 %.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	422	—	0,7301
	40	594	595	1,463
	60	645	—	2,187
2	20	289	290	0,4065
	40	445	—	0,8018
	100	667	666	2,003
4	40	308	—	0,4451
	100	527	528	1,114
	200	690	—	2,226

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
20	20	1,581	0,172	20	20	1,760	0,155
20	40	1,588	0,171	20	40	1,722	0,160
40	40	1,591	0,171	40	40	1,744	0,156
40	80	1,603	0,170	40	20	1,735	0,156
60	30	1,699	0,161	100	50	1,740	0,156
60	60	1,577	0,172	100	100	1,758	0,155
		mittel	0,171			mittel	0,156

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	1,885	0,144
40	20	1,926	0,141
100	50	1,936	0,141
100	100	1,953	0,139
200	50	1,936	0,141
200	100	1,952	0,139
		mittel	0,141

Niersteiner Glöck, Chloride und Sulfate.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung s. S. 42.

Chloride = 0,186 %. Sulfate = 0,192 %.

Chloride.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	330	—	0,4925
	40	497	498	0,9881
	100	709	—	2,436
2	40	345	—	0,5267
	100	563	562	1,288
	200	722	—	2,597
4	100	401	—	0,6695
	200	571	572	1,336
	400	729	—	2,690

Sulfate.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	323	324	0,4793
	40	489	—	0,957
	100	708	—	2,425
2	40	340	—	0,5152
	100	563	562	1,288
	160	674	—	2,067
4	100	408	—	0,6892
	200	579	—	1,375
	400	733	734	2,745

Chloride.

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,066	0,174
20	40	1,071	0,174
40	40	1,085	0,171
40	80	1,083	0,172
100	50	1,069	0,174
100	100	1,060	0,176
		mittel	0,174

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,140	0,163
40	40	1,146	0,162
100	50	1,120	0,166
100	100	1,130	0,165
200	50	1,129	0,165
200	100	1,139	0,163
		mittel	0,164

v = 4.

w	w_1	A.	R.
100	20	1,163	0,160
100	40	1,175	0,158
200	50	1,161	0,160
200	100	1,172	0,159
400	100	1,180	0,158
400	50	1,169	0,159
		mittel	0,159

Sulfate.

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,038	0,184
20	40	1,042	0,183
40	40	1,041	0,183
40	80	1,048	0,182
100	100	1,064	0,180
100	50	1,053	0,181
		mittel	0,182

v = 2.

w	w_1	A.	R.
40	20	1,114	0,172
40	40	1,121	0,170
100	50	1,119	0,171
100	100	1,130	0,170
160	40	1,113	0,172
160	80	1,132	0,169
		mittel	0,171

v = 4.

w	w_1	A.	R.
100	50	1,197	0,160
200	50	1,209	0,158
100	100	1,195	0,160
200	100	1,207	0,159
400	50	1,193	0,160
400	100	1,204	0,159
		mittel	0,159

„Samos", Chloride und Sulfate.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung s. S. 42.

Sulfate = 0,242 %. Chloride = 0,239 %.

Chloride.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	10	308	—	0,428
	20	466	465	0,864
	40	637	—	1,747

Sulfate.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	10	299	300	0,4286
	20	460	—	0,8519
	40	618	619	1,618

Chloride.

v	w	a_1	a_2	a : b
2	20	338	—	0,5123
	40	501		1,012
	60	599	600	1,511
4	40	362	361	0,5712
	80	534	—	1,146
	160	710	—	2,287

Sulfate.

v	w	a_1	a_2	a : b
2	20	368	—	0,5823
	40	542	543	1,183
	60	644	—	1,809
4	40	364	—	0,5723
	80	534	533	1,146
	160	711	—	2,290

Chloride.

v = 1.

w	w_1	A.	R.
10	40	1,873	0,127
10	20	1,870	0,128
20	20	1,870	0,128
20	40	1,879	0,127
40	40	1,902	0,126
40	80	1,914	0,125
		mittel	0,127

v = 2.

w	w_1	A.	R.
20	40	2,170	0,110
20	20	2,218	0,108
40	20	2,190	0,108
40	40	2,201	0,108
60	30	2,192	0,108
60	60	2,179	0,109
		mittel	0,108

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	2,419	0,099
40	20	2,473	0,097
80	20	2,481	0,097
80	40	2,493	0,097
160	40	2,487	0,097
160	80	2,506	0,095
		mittel	0,097

Sulfate.

v = 1.

w	w_1	A.	R.
10	40	1,815	0,133
10	20	1,855	0,130
20	20	1,844	0,131
20	40	1,855	0,130
40	40	1,760	0,138
40	80	1,773	0,138
		mittel	0,133

v = 2.

w	w_1	A.	R.
20	40	2,469	0,098
20	20	2,521	0,096
40	20	2,561	0,0945
40	40	2,573	0,094
60	30	2,625	0,092
60	60	2,609	0,093
		mittel	0,095

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	40	2,424	0,099
40	20	2,476	0,098
80	20	2,480	0,098
80	40	2,493	0,096
160	40	2,491	0,096
160	80	2,411	0,104
		mittel	0,099

Die Chloride und Sulfate der drei untersuchten Weine zusammengestellt ergeben:

	R = bei	v_1	v_2	v_4
Oberingelheimer,	Chloride:	0,186	0,154	0,140
„	Sulfate:	0,171	0,156	0,141
Niersteiner Glöck,	Chloride:	0,174	0,164	0,159
„ „	Sulfate:	0,182	0,171	0,159
Samos	Chloride:	0,127	0,108	0,097
„	Sulfate:	0,133	0,095	0,099

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, sind die Werthe für Chloride und Sulfate derselben Weine annähernd gleich; einmal ist das R der Chloride, das andere Mal das der Sulfate um einige Tausendstel grösser. Bei demselben Weine ist sogar bei v_1 das R der Chloride, bei v_2 das der Sulfate etwas grösser als das andere, was auf verschiedene Dissociation der Chloride und Sulfate zurückzuführen ist.

Um nun einen Vergleich dieser Werthe mit denen der Weine durchzuführen, kann man jetzt unmöglich sich auf die für die Weine als solche erhaltenen Zahlen beziehen, da der Einfluss des in denselben gegenwärtigen Alkohols oben unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Zum Vergleiche mit den Leitfähigkeitszahlen der Aschenchloride und -Sulfate kann man vielmehr nur die alkoholfreien Weine, welche eine wässrige Lösung der die Elektricität leitenden Salze und Säuren — allerdings auch noch unter dem Einflusse von Nichtleitern — repräsentiren, heranziehen; und zwar stellte ich in diesem Falle die relativen Leitfähigkeiten (A) mit einander in Ver-

gleich, da diese Werthe einen leichteren Ueberblick gestatten als das Verhältniss von Asche zu Leitfähigkeit (R).

Die relative Leitfähigkeit war im mittel:

Weinsorte:	v_1	v_2	v_4
Oberingelheimer, ohne Alkohol:	1,358	1,580	1,779
„ , Chloride:	1,323	1,601	1,761
„ , Sulfate:	1,588	1,740	1,933
Nierstein. Glöck, ohne Alkohol:	1,200	1,362	1,585
„ „ , Chloride:	1,069	1,134	1,170
„ „ , Sulfate:	1,048	1,119	1,204
Samos, ohne Alkohol:	0,894	1,390	1,842
„ , Chloride:	1,876	2,204	2,483
„ , Sulfate:	1,815	2,541	2,542

Vergleicht man diese Leitfähigkeiten, so sieht man, dass bei den beiden ersten Weinen die Leitfähigkeit der Weine besser ist als die der Chloride und Sulfate, während bei dem dritten, dem Süssweine von Samos, die Chloride und Sulfate besser leiten als der alkoholfreie Wein. Nach den Beobachtungen von Arrhenius drückt die Gegenwart von Nichtleitern die Leitfähigkeit der Säuren und Salze herab. Auch der Oberingelheimer und Niersteiner würden bei Abwesenheit der nichtleitenden Extraktbestandtheile sicherlich eine bedeutend stärkere Vergrösserung der Leitfähigkeit gegenüber den blossen Aschensalzen aufweisen, da auf die weinsauren Salze noch ein erheblicher Bruchtheil der Leitfähigkeit zu rechnen ist. Die Gegenwart der Nichtleiter veranlasst indessen, dass die Weine ohne Alkohol nur um weniges besser leiten als die Aschensalze, während die alkoholhaltigen Weine sogar noch bedeutend schlechter als die blossen Aschensalze leiten. Bei dem Süssweine von Samos macht der grosse Zuckergehalt schon soviel aus, dass die Leitfähigkeit der Aschensalze die der alkoholfreien Weine bedeutend übertrifft.

Versuche mit künstlichen Aschensalzen über Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Zucker und Alkohol.

Nach den gemachten Beobachtungen bei natürlichen Weinen ist es von Interesse, die Leitfähigkeit zusammengesetzter Salzgemische, wie sie im normalen Weine gelöst sind, an sich zu bestimmen und dann den Einfluss, welchen Alkohol- und Zuckergehalt ausüben, festzulegen.

Ich löste zu diesem Zwecke die mir nach Analyse bekannten Bestandtheile ausser Alkohol und Zucker eines „Meneser Ausbruch", also eines Süssweines, auf, setzte dann den Alkohol hinzu, später den Traubenzucker – diesen aber auch wieder zunächst noch bei Abwesenheit von Alkohol — und schliesslich erst Alkohol und Zucker zusammen, so dass dieses letzte Gemisch dem vollständigen Weine in seiner Zusammensetzung entsprach; selbstverständlich wurde jedesmal auf das gleiche Volumen des Weines aufgefüllt. Der künstlich bereitete Wein enthielt:

Traubenzucker 16,169, Alkohol 10,23, Asche 0,401, Glycerin 1,5, Weinstein 0,626, $KHSO_4$: 0,104, $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$: 0,0127, $CaCl_2$ und NaCl je 0,0416 %.

Im Nachfolgenden wurde nun die Leitfähigkeit einer Lösung der angegebenen Aschensalze und des Glycerins unter vier Bedingungen bestimmt: nämlich 1) ohne Alkohol und Zucker, 2) mit Alkohol (ohne Zucker), 3) mit Zucker (ohne Alkohol), 4) mit Zucker und Alkohol (Vollständiger Wein):

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung. 1) Salze ohne Zucker und Alkohol.

w_1	a_1	a_2	$a:\beta$
10	194	—	0,2407
20	322	321	0,4749
30	415	—	0,7265
40	484	—	0,938
50	540	541	1,174
60	585	584	1,410
70	625	—	1,667
80	651	652	1,865
90	679	—	2,115
100	701	—	2,344

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	472	—	0,8939
	30	579	580	1,375
	40	648	—	1,841
2	20	347	—	0,5314
	30	444	—	0,7986
	40	516	517	1,066
4	20	240	—	0,3158
	40	389	—	0,6367
	100	614	613	1,591

1) Salze ohne Zucker und Alkohol.

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
20	20	2,106	0,190	20	20	2,890	0,139
20	40	2,182	0,184	20	40	2,927	0,137
30	30	2,048	0,196	30	30	2,843	0,141
30	60	2,111	0,190	30	60	2,930	0,137
40	40	2,126	0,189	40	20	2,906	0,138
40	80	2,138	0,188	40	40	2,944	0,136
		2,126				2,906	

v = 4.

w	w_1	A.	R.
20	20	3,195	0,126
20	40	3,234	0,124
40	20	3,201	0,125
40	40	3,242	0,124
100	50	3,248	0,124
100	100	3,256	0,123
		3,241	

2) Salze mit Zucker (ohne Alkohol) $^1/_{50}$ KCl s. S. 49.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	438	—	0,7794
	30	540	541	1,174
	40	611	—	1,571
2	20	332	—	0,497
	40	493	494	0,9724
	100	715	—	2,509
4	40	377	378	0,6051
	80	551	—	1,227
	100	604	—	1,525

v = 1.				v = 2.			
w	w_1	A.	R.	w	w_1	A.	R.
20	20	1,641	0,244	20	20	2,090	0,192
20	40	1,661	0,241	20	40	1,119	0,189
30	30	1,616	0,248	40	20	2,048	0,195
30	60	1,665	0,240	40	40	2,073	0,193
40	40	1,674	0,239	100	50	2,136	0,188
40	80	1,684	0,238	100	100	2,141	0,187
		1,661				2,109	

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	20	2,548	0,157
40	40	2,580	0,155
80	20	2,588	0,154
80	40	2,616	0,153
100	50	2,598	0,154
100	100	2,602	0,154
		2,595	

3) Salze mit Alkohol (ohne Zucker). $^1/_{50}$ KCl, S. 49.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	428	—	0,7483
	30	530	—	1,128
	40	602	603	1,513
2	20	333	—	0,4993
	40	496	—	0,9841
	100	715	716	2,509
4	40	382	—	0,6181
	80	554	553	1,242
	100	607	-	1,545

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,576	0,254
20	40	1,596	0,251
30	30	1,552	0,252
30	60	1,600	0,251
40	40	1,613	0,249
40	80	1,622	0,247
		1,598	

v = 2.

w	w_1	A.	R.
20	20	2,103	0,191
20	40	2,125	0,188
40	20	2,073	0,193
40	40	2,098	0,191
100	50	2,136	0,188
100	100	2,140	0,187
		2,100	

v = 4.

w	w_1	A.	R.
40	20	2,603	0,154
40	40	2,636	0,152
80	20	2,615	0,153
80	40	2,648	0,152
100	50	2,631	0,152
100	100	2,637	0,152
		2,615	

4) Salze mit Alkohol und Zucker. $^1/_{50}$ KCl, S. 49.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	392	—	0,6447
	40	564	—	1,294
	100	766	765	3,274
2	20	320	321	0,4706
	40	484	485	0,938
	100	703	—	2,367
4	40	371	—	0,5898
	80	546	547	1,203
	100	602	—	1,513

v = 1.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,358	0,294
20	40	1,374	0,292
40	40	1,379	0,291
40	80	1,386	0,290
100	50	1,394	0,287
100	100	1,396	0,287
		1,386	

v = 2.

w	w_1	A.	R.
20	20	1,986	0,201
20	40	2,006	0,200
40	40	2,000	0,200
40	80	2,011	0,199
100	50	2,016	0,198
100	100	2,016	0,198
		2,011	

v = 4

w	w_1	A	R
40	20	2,484	0,161
40	40	2,515	0,159
80	20	2,533	0,158
80	40	2,565	0,156
100	50	2,577	0,155
100	100	2,571	0,156
		2,549	

Zusammengestellt ergeben die vorstehenden Zahlen folgende Leitfähigkeiten; ich drücke hier diese Werthe einfach durch die Zahlen A aus, weil diese einen leichteren Ueberblick gestatten, und die specifischen Leitfähigkeiten (R_1) bei dem ja immer gleich bleibenden Aschengehalte kein anderes Verhältniss darbieten würden.

A ist =	bei	v_1	v_2	v_4
Salze u. Glycerin ohne Zucker u. Alkohol:		2,126	2,906	3,241
„ „ „ mit Zucker (ohne Alkohol):		1,661	2,109	2,595
„ „ „ mit Alkohol (ohne Zucker):		1,598	2,100	2,615
„ „ „ mit Zucker u. Alkohol:		1,386	2,011	2,549

Dieselben Zahlen, auf die Leitfähigkeit der Salze bei v_1 und bei Abwesenheit von Alkohol und Zucker als Einheit bezogen, also der obige Werth 2,126 = 1 gesetzt, ergeben folgende noch besser orientirende Zahlen:

A ist =	bei v_1	v_2	v_4
Salze (u. Glyc.) ohne Zucker und Alkohol:	1,0	1,367	1,524
„ „ „ mit Zucker (ohne Akohol):	0,781	0,992	1,221
„ „ „ mit Alkohol (ohne Zucker):	0,752	0,988	1,260
„ „ „ mit Zucker und Alkohol:	0,652	0,946	1,199

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass die im Weine enthaltenen Elektricitätsleiter in wässriger Lösung bedeutend besser leiten als unter den Bedingungen, unter welchen sie im Weine enthalten. Bei dem vorliegenden Süssweine verschlechtern die enthaltenen sechzehn Procent Traubenzucker die Leitfähigkeit annähernd in demselben Masse als die 10,2 Procent Alkohol. Am schlechtesten ist naturgemäss die Leitfähigkeit bei dem vollständigen Weine, da beide Nichtleiter, Zucker und Alkohol, die Leitfähigkeit der Aschensalze herunterdrücken. Bei dem vorliegenden Weine sinkt nach obiger Zusammenstellung die Leitfähigkeit der Aschensalze, in wässriger Lösung verglichen mit ihrer Lösung im Weine, von 2,126 bis auf 1,386 oder von 1 auf 0,652. Bei grösseren Verdünnungen gleichen sich die Werthe mehr und mehr aus.

Ein Versuch, die hier gegebenen Werthe, welche eine geringere Dissociation bei Anwesenheit als bei Abwesenheit von Nichtleitern darstellen, mit der unter denselben Verhältnissen bei der Gefriermethode gemachten entgegengesetzten Beobachtungen in Einklang zu bringen, — durch Correcturen der Leitfähigkeitswerthe in Berücksichtigung der inneren Reibung —, wurde unterlassen, da sich hier kein Werth i nach Arrhenius berechnen liess, weil kein einheitliches Molekül und daher auch kein zu berechnender Werth $\mu\infty$ vorliegt. Dass aber bei einheitlichen Körpern diese selben Beobachtungen, welche scheinbar den bei der Gefriermethode gemachten widersprechen, sich nach Berücksichtigung der inneren Reibung wohl mit den Werthen der Gefriermethode in

Einklang bringen lassen, ist aus den Versuchen mit der $^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung und Alkoholzusatz sowie den bei dieser Gelegenheit ausgeführten Berechnungen der Werthe i aus Leitfähigkeit und Gefrierpunkts-Erniedrigung zu ersehen.

Nachdem durch die letztaufgeführten Versuche der Einfluss von Alkohol- und Zuckergehalt auf die Leitfähigkeit einer Salzlösung, die den leitenden Bestandtheilen eines Weines entsprach, nachgewiesen wurde, ist es jetzt wohl auch von Interesse, zu erfahren, ob und wie sich die specifische Leitfähigkeit eines alkoholfreien Weines verändert, wenn in seinem immer gleich bleibenden Volumen mehr und mehr Aschenbestandtheile gelöst werden. Ich wählte zur Ausführung dieser Versuche einerseits wieder den Oberingelheimer und Niersteiner Glöck, andrerseits, um den Einfluss von starkem Zuckergehalt auf die zuzusetzenden Aschenmengen ebenfalls zu beobachten, den griechischen Süsswein von Samos. Als Zusatz zu diesen Weinen benützte ich wieder ein Gemisch von Aschensalzen, das ich nach einer Rheinweinanalyse von J. König bereitete; dassslbe enthielt:

$K_2O = 0{,}085$. $CaO = 0{,}017$. $MgO = 0{,}022$. Weinsäure $= 0{,}81$. $H_2SO_4 = 0{,}02$. $H_3PO_4 = 0{,}046\ ^0/_0$. Asche $= 0{,}278\ ^0/_0$.

Ich bereitete mir die Lösung dieser Salze, indem ich die in der Analyse angegebenen Säuren direkt auf die berechneten Mengen der Carbonate, welche den in der Analyse angegebenen Oxyden entsprechen, einwirken liess und die Lösung statt auf 100 nur auf 20 Theile auffüllte; bei den Versuchen wurden dann dem abgedampftem Weine 20 resp. 40 und 60 ccm. dieser Lösung auf 100 ccm. angewendeten Weines zugesetzt und dann auf 100 ccm. aufgefüllt.

Bei den hier folgenden Berechnungen der Leitfähigkeiten wurde nur die relative Leitfähigkeit (A) angegeben, die specifische Leitfähigkeit $\left(= \frac{A}{\text{Aschen } ^0/_0}\right)$ dagegen durch Eintragen der Werthe A und der Aschenprocente als Ordinaten und Abscissen in ein Ordinatensystem veranschaulicht, da so

der Einfluss jeder einem Weine zugefügten Aschenmenge auf seine Leitfähigkeit deutlicher zu übersehen ist.

Leitfähigkeit der künstlich gemischten Aschensalze.

$^1/_{50}$ Chlorkalium-Lösung			
w_1	α_1	α_2	$\alpha:\beta$
10	194	—	0,2407
20	322	321	0,4749
30	415	—	0,7265
40	484	—	0,938
50	540	541	1,174
60	585	584	1,410
70	625	—	1,667
80	651	652	1,865
90	679	—	2,115
100	701	—	2,344

Aschensalze.				
v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	311	—	0,4514
	40	471	472	0,8904
	100	691	—	2,236
2	40	363	364	0,569
	100	589	—	1,433
	160	697	—	2,300
4	40	275	—	0,3793
	100	482	481	0,9305
	200	651	—	1,865

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	0,951	40	20	1,198	40	20	1,597
20	40	0,962	40	40	1,213	40	80	1,627
40	40	0,949	100	50	1,220	100	50	1,594
40	80	0,955	160	40	1,226	200	50	1,588
100	100	0,954	160	80	1,233	200	80	1,600
		0,954			1,208			1,601

Oberingelheimer mit Aschenzusätzen.

Oberingelheimer ohne Alkohol ergab oben

A bei $v_1 = 1{,}352$, $v_2 = 1{,}580$, $v_4 = 1{,}779$.

Oberingelheimer + Kunstasche eines gleichen Vol. Wein.

$^1/_{50}$ KCl s. oben.				
v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	470	—	0,8868
	30	571	572	1,331
	40	640	641	1,778
2	20	359	360	0,5601
	40	519	—	1,079
	100	722	—	2,597
4	40	392	393	0,6447
	80	546	—	1,203
	160	711	710	2,460

Oberingelheimer + 1 Kunstasche.

v = 1			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,867	20	20	2,359	40	20	2,715
20	40	1,891	20	40	2,397	40	40	2,749
30	30	1,832	40	20	2,272	80	20	2,533
40	40	1,895	40	80	2,314	80	40	2,565
40	80	1,906	100	50	2,212	160	40	2,622
		1,878			2,311			2,636

Oberingelh. + 2 Kunstasche.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	535	—	1,151
	30	631	632	1,710
	40	691	—	2,236
2	20	413	412	0,7036
	40	573	—	1,342
	100	769	770	3,329
4	40	465	—	0,8692
	80	634	635	1,732
	120	721	—	2,584

Oberingelh. + 3 Kunstasche.

v	w	a_1	a_2	a : b
1	20	551	552	1,227
	30	646	—	1,825
	40	711	—	2,460
2	20	439	440	0,7825
	40	603	604	1,519
	60	697	—	2,300
4	40	498	499	0,992
	80	664	—	1,976
	120	748	749	2,968

Oberingelheimer + 2 Kunstasche.

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	2,424	20	40	(3,000)	40	20	3,661
20	40	2,465	40	20	2,824	80	20	3,647
30	30	2,354	40	40	2,861	80	40	3,693
40	40	2,384	40	80	2,878	120	30	3,529
40	80	2,398	100	50	2,839	120	60	3,665
		2,405			2,849			3,639

Oberingelheimer + 3 Kunstasche.

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	2,584	20	20	3,295	40	20	4,178
20	40	2,616	20	40	3,337	40	40	4,230
30	30	2,512	40	20	3,199	80	20	4,161
40	40	2,622	60	30	3,166	80	40	4,213
40	80	2,638	60	60	3,262	120	30	4,085
		2,594			3,252			4,073

Samos mit Aschezusätzen.

Samos ohne Alkohol ergab oben A = bei v_1 v_2 v_4
0,898 1,398 1,844.

Samos + 1 Kunstasche. Samos + 2 Kunstasche.
$^1/_{50}$ KCl s. S. 55.

v	w	a_1	a_2	a:b	v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	347	—	0,5314	1	20	388	387	0,634
	30	442	441	0,7921		30	484	—	0,438
	40	511	512	1,045		40	554	555	1,242
2	20	298	299	0,4245	2	20	346	—	0,5291
	40	457	—	0,8416		40	507	508	1,028
	100	676	—	2,086		80	673	—	2,058
4	40	367	368	0,5798	4	20	266	—	0,3624
	80	537	—	1,160		40	411	410	0,6978
	160	699	—	2,322		100	640	—	1,778

Samos + 1 Kunstasche.

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,119	40	20	1,772	40	20	2,442
20	40	1,133	40	40	1,794	80	20	2,443
30	30	1,090	20	20	1,787	80	40	2,473
40	40	1,114	100	50	1,777	160	40	2,475
40	80	1,126	100	100	1,780	160	80	2,490
		1,116			1,782			2,464

Samos + 2 Kunstasche.

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,335	20	20	2,228	20	20	3,052
20	40	1,352	40	20	2,165	40	40	2,976
30	30	1,291	40	40	2,192	40	20	2,939
40	40	1,324	80	20	2,156	100	50	3,029
30	40	1,333	80	40	2,193	100	100	3,034
		1,327			2,187			3,006

Samos + 3 Kunstasche. $^1/_{50}$ KCl s. S. 55.

v	w	a_1	a_2	a:b
1	20	412	—	0,7007
	30	507	508	1,028
	40	581	—	1,387

Samos + 3 Kunstasche.

v	w	a_1	a_2	a:b
2	20	388	—	0,634
	40	549	550	1,217
	80	700	—	2,333
4	20	294	—	0,4164
	40	450	451	0,8182
	100	670	669	2,030

v = 1.			v = 2.			v = 4.		
w	w_1	A.	w	w_1	A,	w	w_1	A.
20	20	1,475	20	20	2,670	20	20	3,507
20	40	1,494	40	20	2,562	40	20	3,446
30	30	1,415	40	40	2,595	40	40	3,489
40	40	1,479	80	20	2,456	100	50	3,458
40	80	1,487	80	40	2,487	100	100	3,464
		1,470			2,554			3,473

In den graphischen Darstellungen erscheint die relative Leitfähigkeit nicht, wie anzunehmen, proportional mit dem Aschengehalte wachsend, wonach eine sich gleich bleibende specifische Leitfähigkeit $\left(= \frac{\text{relative Leitfähigkeit}}{\text{Aschen } \%}\right)$ zu berechnen wäre; die relative Leitfähigkeit ist bei doppeltem Aschengehalte nicht doppelt so gross, bei dreifachem nicht dreimal so gross als bei dem einfachen Aschengehalte. Vielmehr entspricht jedem weiteren Aschenzusatze eine zuerst wenig, später mehr verringerte relative Leitfähigkeit, — siehe die Curven des „Oberingelheimer“. Ganz ähnliche Curven ergab der „Niersteiner Glöck“, die ich aber hier, um Wiederholungen zu vermeiden, fortlasse.

Durchweg gerade Linien anstatt der bei den zwei anderen Weinen erhaltenen Curven giebt der Süsswein „Samos“. Anscheinend macht hier der Zuckergehalt seinen Einfluss in gleicher Stärke auf jede neu hinzugefügte Aschenmenge geltend.

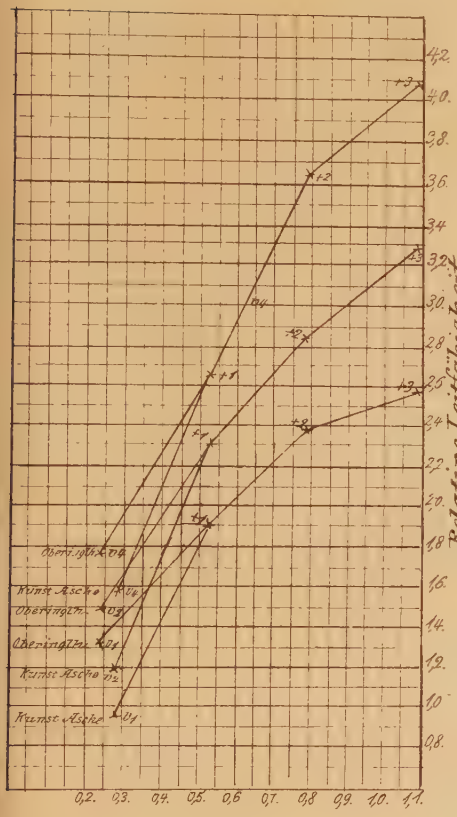
Identificirung eines Weines.

Nach diesen Versuchen, deren Ergebnisse zur Orientirung zu dienen bestimmt sind, wie die Leitfähigkeit der Weine sich

Alkoholfreier „Oberingelheimer"

v_1, v_2, v_4,

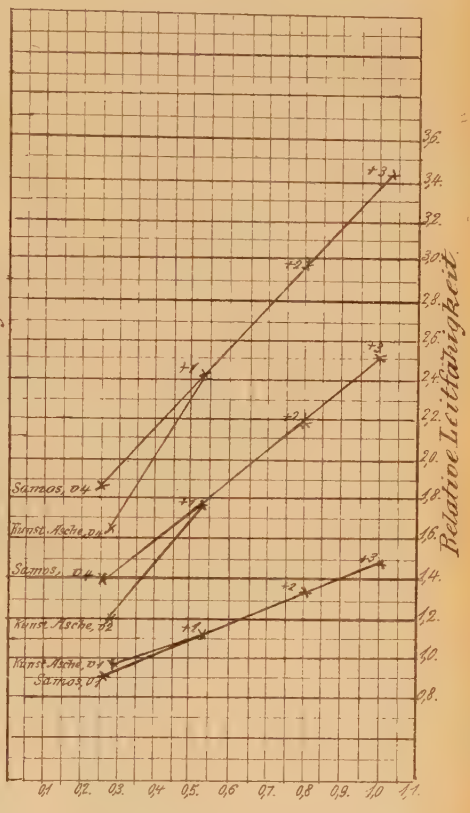
+1, 2 u. 3 Kunstasche.



Alkoholfreier „Samos"

v_1, v_2, v_4

+1, 2 u. 3 Kunstasche.



durch Alkohol- und Zuckergehalt, und wie sie sich bei erhöhtem Salzgehalte verändert, gehe ich einen Schritt weiter und zu dem Versuche über, die Leitfähigkeit eines Weines dazu zu benützen, um denselben zu characterisiren, eventuell wiedererkennen und auf Grund der Leitfähigkeit mit Bestimmtheit entscheiden zu können, ob ein vorliegender Wein mit einem anderen identisch ist oder nicht. Ich führte diesen Versuch aus, indem ich für jeden Wein drei verschiedene Leitfähigkeiten bestimmte, nämlich die des Weines an sich, die des entgeisteten Weines und endlich die des ebenfalls entgeisteten Weines, nachdem mit gebrannter Magnesia neutralisirt worden. Diese letzte Massnahme erhöht die Leitfähigkeit des Weines ganz bedeutend, da die sich bildenden Magnesiumsalze erheblich stärker leiten als die vorher vorhandene überschüssige Weinsäure.

Zehn verschiedene Weinsorten nahm ich für diese Bestimmungen in Arbeit; in Vergleich gestellt wurden der Einfachheit halber nur die Werthe der relativen Leitfähigkeit $\left(A = \frac{(a:b)\cdot w_1 \cdot v}{(\alpha:\beta)\cdot w}\right)$, und nur die des ursprüngliohen Volumens, nicht auch der weiteren Verdünnungen.

$^1/_{50}$ KCl-Lösung; für alle hier folgenden Bestimmungen.

w_1	a_1	a_2	$a:\beta$
20	322	321	0,4749
30	415	—	0,7265
40	484	—	0,938
50	540	541	1,174
60	585	584	1,410
70	625	—	1,667
80	651	652	1,865
90	679	—	2,115
100	701	—	2,344

Von den drei ersten in Arbeit genommenen Weinen sind die Werthe A der Weine an sich und der entgeisteten Weine schon oben bestimmt.

Oberingelheimer, neutralisirt.

w	a_1	a_2	a : b
20	610	611	1,564
30	694	—	2,268
40	742	743	2,876

Niersteiner Glöck, neutralisirt.

w	a_1	a_2	a : b
20	608	607	1,551
30	682	—	2,145
40	727	728	2,663

„Samos“, neutralisirt.

w	a_1	a_2	a : b
20	451	452	0,8215
40	576	—	1,358
100	754	755	3,065

Oberingelheimer, neutralisirt

w	w_1	A.
20	20	3,293
20	40	3,335
30	30	3,122
30	60	3,217
40	40	3,066
40	80	3,084
		3,186

Nierstein. Glöck, neutralisirt

w	w_1	A.
20	20	2,413
20	40	2,442
30	30	2,463
30	60	2,435
40	40	2,453
40	80	2,466
		2,442

„Samos“, neutralisirt

w	w_1	A.
20	20	1,730
20	40	1,752
40	40	1,448
40	80	1,456
100	50	1,306
100	100	1,308
		1,500

Adelsberger.

mit Alkohol

w	a_1	a_2	a : b
20	247	248	0,328
40	391	—	0,642
100	604	603	1,525

ohne Alkohol

w	a_1	a_2	a : b
20	428	427	0,7483
40	583	—	1,398
100	758	—	3,132

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	620	621	1,632
30	672	—	2,049
40	716	717	2,521

mit Alkohol

w	w_1	A.
20	20	0,691
20	40	0,699
40	40	0,684
40	80	0,689
100	50	0,650
100	100	0,652
		0,676

ohne Alkohol

w	w_1	A.
20	20	1,576
20	40	1,594
40	40	1,490
40	80	1,499
100	50	1,335
100	100	1,336
		1,472

neutralisirt

w	w_1	A.
20	20	3,436
20	40	3,488
30	30	2,820
30	60	2,906
40	40	2,688
40	80	2,703
		3,007

Vöslauer.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a:b	w	a_1	a_2	a:b
20	332	331	0,497	20	435	436	0,7699
40	491	—	0,9646	40	591	—	1,445
100	705	706	2,390	60	680	681	2,125

neutralisirt

w	a_1	a_2	a:b
20	566	565	1,304
30	662	—	1,970
40	720	721	2,571

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,047	20	20	1,621	20	20	2,748
20	40	1,059	20	40	1,642	20	40	2,780
40	40	1,028	40	40	1,541	30	30	2,712
40	80	1,035	40	80	1,550	30	60	2,794
100	50	1,018	60	30	1,462	40	40	2,741
100	100	1,020	60	60	1,507	40	80	2,757
		1,034			1,554			2,755

Wachenheimer Goldbächlein.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a:b	w	a_1	a_2	a:b
20	304	—	0,4368	20	402	403	0,6722
40	468	469	0,8797	40	571	—	1,331
100	688	—	2,205	60	664	665	1,976

neutralisirt

w	a_1	a_2	a:b
20	534	—	1,146
30	632	—	1,717
40	697	696	2,300

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	0,920	20	20	1,457	20	20	2,413
20	40	0,931	20	40	1,476	20	40	2,442
40	40	0,938	40	40	1,419	30	30	2,363
40	80	0,943	40	80	1,427	30	60	2,435
100	50	0,945	60	30	(1,360)	40	40	2,453
100	100	0,947	60	60	1,401	40	80	2,466
		0,937			1,445			2,442

Hochheimer.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	324	325	0,3793	20	409	408	0,6921
40	467	—	0,8762	40	561	—	1,278
100	674	—	2,067	100	743	744	2,891

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	576	—	1,358
30	657	—	1,915
40	697	698	2,300

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	0,799	20	20	1,457	20	20	2,859
20	40	0,809	20	40	1,476	20	40	2,895
40	40	0,934	40	40	1,360	30	30	2,636
40	80	0,939	40	80	1,371	30	60	2,716
100	50	0,880	100	50	1,231	40	40	2,452
100	100	0,880	100	100	1,233	40	80	2,466
		0,874			1,355			2,671

Oppenheimer.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	322	—	0,4749	20	401	—	0,6695
40	480	479	0,9231	40	567	566	1,309
100	697	698	2,311	60	662	—	1,959

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	575	576	1,353
30	669	—	2,021
40	720	—	2,571

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,000	20	20	1,410	20	20	2,845
20	40	1,012	20	40	1,427	20	40	2,885
40	40	0,985	40	40	1,396	30	30	2,782
40	80	0,990	40	80	1,404	30	60	2,867
100	50	0,985	60	30	1,349	40	40	2,741
100	100	0,987	60	60	1,390	40	80	2,757
		0,993			1,396			2,813

White Port.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	349	—	0,5361	20	492	493	0,9685
40	500	501	1,0	40	647	—	1,833
100	707	708	2,413	60	721	—	2,584

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	590	—	1,439
30	680	681	2,125
40	730	729	2,704

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	1,129	20	20	2,041	20	20	3,009
20	40	1,143	20	40	2,063	20	40	3,068
40	40	1,066	40	40	1,954	30	30	2,921
40	80	1,073	40	80	1,966	30	60	3,014
100	50	1,027	60	30	1,778	40	40	2,883
100	100	1,029	60	60	1,833	40	80	2,900
		1,078			1,929			2,966

Port Cabinet.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	256	255	0,3441	20	374	373	0,5974
40	385	—	0,626	40	523	—	1,096
100	596	595	1,475	100	725	724	2,636

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	590	—	1,439
30	680	681	2,125
40	730	729	2,704

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	0,725	20	20	1,258	20	20	2,291
20	40	0,733	20	40	1,274	20	40	2,320
40	40	0,667	40	40	1,168	30	30	2,056
40	80	0,672	40	80	1,175	30	60	2,119
100	50	0,628	100	50	1,123	40	40	2,051
100	100	0,630	100	100	1,125	40	80	2,063
		0,676			1,187			2,150

Die relative Leitfähigkeit A ist =

		mit Alkohol	ohne Alkohol	neutralisirt
Rothweine	Oberingelheimer	0,931	1,358	3,186
	Adelsberger	0,676	1,472	3,007
	Vöslauer	1,034	1,554	2,755
Weissweine	Niersteiner Glöck	0,839	1,200	3,088
	Wachenheimer Goldbächlein	0,937	1,445	2,442
	Hochheimer	0,874	1,355	2,671
	Oppenheimer	0,993	1,396	2,813
Portweine	White Port	1,078	1,929	2,966
	Port Cabinet	0,676	1,187	2,150
Griechischer Wein Samos		0,650	0,898	1,500

Diese Zahlen zeigen für einige Weine in einer oder der anderen Rubrik mehr oder weniger Uebereinstimmung; in solchem Falle zeigen dieselben Weine in den zwei anderen Rubriken aber gleich wieder eine Verschiedenheit, welche ihn Erkennen an der Leitfähigkeit wohl möglich macht.

In der That ist ein Wein durch Angabe dieser Konstanten sehr wohl charakterisirt: die erste giebt die Leitfähigkeit des unveränderten Weines; in diesem Faktor ist die Leitfähigkeit der gelösten Salze und Säuren begriffen, welche auf einander einen gewissen Einfluss ausüben, und aber auch noch durch die vorhandenen Nichtleiter des Extraktes und durch den Alkohol beeinflusst werden. Die zweite Zahl giebt die Leitfähigkeit derselben Salze und Säuren, hier ohne den Einfluss des Alkohols, wohl aber noch unter dem Einflusse der vorhandenen Nichtleiter des Extraktes, des Zuckers, Glycerins u. A. Die dritte Zahl endlich giebt unter denselben Bedingungen wie bei der zweiten nicht mehr die Leitfähigkeit von Säuren und Salzen, sondern von Salzen allein, nachdem nämlich die vorhandene überschüssige Säure durch das Neutralisiren in neutrales Salz übergeführt wurde.

Um eine thatsächliche Probe für die Möglichkeit zu haben, einen Wein auf seine Leitfähigkeit hin zu identificiren, erhielt ich von Herrn Prof. Dr. Beckmann einen Weisswein und einen Rothwein mit dem Auftrage, auf Grund der

vorbesprochenen drei Konstanten zu ermitteln, welche von den zehn vorher bestimmten Weinen diese seien. Ich erhielt folgende Resultate:

Weisswein.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	289	—	0,4065	20	394	395	0,6471
40	445	446	0,7998	40	559	560	1,270
100	667	—	2,003	100	763	—	3,225

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	576	577	1,358
30	655	656	1,900
40	695	—	2,280

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_1	A.	w	w_1	A.
20	20	0,856	20	20	1,362	20	20	2,859
20	40	0,867	20	40	1,380	20	40	2,895
40	40	0,853	40	40	1,354	30	30	2,620
40	80	0,858	40	80	1,362	30	60	2,695
100	50	0,853	100	50	1,373	40	40	2,432
100	100	0,855	100	100	1,375	40	80	2,445
		0,858			1,367			2,658

Rothwein.

mit Alkohol				ohne Alkohol			
w	a_1	a_2	a : b	w	a_1	a_2	a : b
20	245	246	0,3245	20	425	426	0,739
40	393	–	0,6474	40	583	—	1,400
100	602	603	1,513	100	760	761	3,175

neutralisirt

w	a_1	a_2	a : b
20	620	621	1,632
30	684	—	2,165
40	718	719	2,546

mit Alkohol			ohne Alkohol			neutralisirt		
w	w_1	A.	w	w_2	A.	w	w_1	A.
20	20	0,683	20	20	1,556	20	20	3,436
20	40	0,691	20	40	1,576	20	40	3,480
40	40	0,690	40	40	1,493	30	30	2,980
40	80	0,694	40	80	1,501	30	60	3,071
100	50	0,646	100	50	1,353	40	40	2,714
100	100	0,648	100	100	1,355	40	80	2,730
		0,675			1,472			3,018

Die Mittelwerthe für A waren:

	mit Alkohol	ohne Alkohol	neutralisirt
bei dem Weissweine =	0,858	1,367	2,658
bei dem Rothweine =	0,675	1,472	3,018.

Diese Werthe, mit denen der oben aufgestellten Uebersicht verglichen, lassen den Rothwein ohne Weiteres als „Adelsberger", den Weisswein als „Hochheimer" erkennen; in der That waren dieses die mir übergebenen Weinsorten. Die Probe auf die Anwendbarkeit dieser Identificirungsmethode war somit wohl gelungen.

Schlussbetrachtungen.

Bei den Versuchen, die Gefriermethode für die Weinanalyse nutzbar zu machen, sind, kurz zusammengefasst, folgende Resultate zu verzeichnen.

Zunächst ist es auf Grund einer aufgestellten Tabelle möglich und wohl auch lohnend, den Alkoholgehalt durch Gefrierpunkts-Erniedrigung zu bestimmen. Die Erniedrigungszahlen ergeben durch einfache Umrechnung Gewichtsprocente, oder vielmehr Volum-Gewichtsprocente, auf Pyknometer-Bestimmungen bezogen, an, übertreffen also die allerdings schneller auszuführenden Aräometer-Bestimmungen an Genauigkeit und sind immerhin ebenso schnell auszuführen als eine neue Bestimmung mittelst des Pyknometers, welche immer drei Wägungen, genaues Temperiren der enthaltenen Flüssigkeit und wiederholtes vollständiges Trocknen des Gefässes erfordert.

Ferner lässt sich der Gehalt an Rohrzucker aus der Erniedrigung ermitteln, welche ein mit einer nicht flüchtigen Säure versetzter Wein nach dem Invertiren gegen seinen vorherigen Gefrierpunkt aufweist. Auch diese Methode verdient neben der jetzt allgemein gebräuchlichen Allihn'schen Beachtung, weil sie zum wenigsten ebenso bequem als diese auszuführen ist, und die Resultate an Genauigkeit in den von mir angestellten Versuchen den nach der Allihn'schen Methode erhaltenen Resultaten gleich kommt.

Endlich ist die bei den einzelnen Weinen durchgeführte Berechnung eines Durchschnittmoleküles des Extraktes von einigem Interesse insofern, als dasselbe zur Charakterisirung des Weines mit benützt werden kann; es schwankt das Durchschnittsmolekül bei den zuckerarmen Weinen zwischen 75 und 90; bei den zuckerreichen Weinen wird es naturgemäss grösser und kann die Zahl 150 sogar überschreiten, während der reine Traubenzucker, von dessen Gehalt das Steigen des Molekülwerthes nur abhängen kann, selbst nur 180 Molekulargewicht hat.

Die Versuche, welche sich auf Leitfähigkeitsbestimmungen der Weine bezogen, waren in der Voraussicht unternommen worden, dass es sich hier nicht um Bestimmung von Affinitäts-Konstanten im Sinne der Ostwald'schen Formel [1]) handeln konnte, wie schon des Näheren in den einleitenden Worten dieser Arbeit erläutert wurde. Nachgewiesen wurde im Verlaufe der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Alkohol und Zucker auf die Leitfähigkeit, und zwar der eines jeden dieser Nichtleiter für sich sowohl, als auch beider vereint, sowie der Einfluss des Zusatzes von weiteren Aschenmengen, endlich indirekt der Einfluss sämmtlicher Extraktstoffe durch Vergleich der Leitfähigkeiten der Chloride und Sulfate mit denen der alkoholfreien Weine.

Um alle die Faktoren, welche eine Veränderung, zumeist eine Verschlechterung der Leitfähigkeit von Elektrolyten be-

1) Zeitschrift f. physik. Chemie, II, 278.

dingen, richtig beurtheilen zu können, wird es bei der grossen Mannigfaltigkeit dieser Faktoren noch weit eingehenderer vorbereitender Arbeiten bedürfen, um die im Weine erhaltenen Leitfähigkeiten auf absolute, d. h. solche zu reduciren, wie die betreffenden Elektrolyte sie in rein wässeriger Lösung ergeben.

Haben immerhin die im Laufe dieser Arbeit festgestellten Einwirkungen der vorhandenen Nichtleiter auf die Leitfähigkeiten orientirenden Werth, so gebührt die grösste Aufmerksamkeit des Praktikers doch den am Schlusse der Beobachtungen empirisch aufgestellten Konstanten. Die drei Konstanten, welche die Leitfähigkeit eines Weines an sich, entgeistet und nach Abstumpfung der Säure angeben, bilden, wie schon oben gesagt, ein gutes Mittel, um die Identität eines Weines festzustellen. Die Aufstellung dieser Konstanten, welche bei den einzelnen Weinen so verschieden sind, dass bei der Schärfe der ganzen Methode ein Hinübergerathen in die Zahlenwerthe eines anderen Weines bei den Versuchen nicht allzuleicht möglich ist, bedeutet das auf Grund der Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltene praktische Ergebniss der vorliegenden Arbeit.

Werden von einem bestimmten Jahrange eines Weines etwa ausser Alkohol-, Extrakt-, Aschen- und Zuckergehalt auf physikalisch-chemischem Wege künftig neben dem specifischen Gewichte die drei Leitfähigkeits-Constanten bestimmt, — über die Ausführung dieser Bestimmungen müssten natürlich allgemein gültige Vereinbarungen getroffen werden —, ferner die Molekulargrösse des Extraktes und die Gefrierpunkts-Erniedrigung, welche der Wein an sich gegenüber Wasser zeigt, so sind damit eine Menge neuer und zuverlässiger Bedingungen gestellt, welche bei einem gefälschten Produkte zu erfüllen dem Fälscher sehr schwer oder wahrscheinlich unmöglich werden würde.

Mit Erreichung dieses Zieles wäre der Zweck eines Theiles dieser Arbeit erreicht; der andere Theil derselben beschäftigte sich mit der zunächst empirischen Beobachtung auf-

tretender unregelmässiger Erscheinungen und stellte sich sodann die Aufgabe, den Gesetzmässigkeiten dieser Erscheinungen auf die Spur zu kommen. Festgelegt sind nun wohl im Laufe der Arbeit verschiedene solche Erscheinungen; doch wird es zur eingehenden wissenschaftlichen Begründung derselben weiterer Untersuchungen bedürfen: bei gründlicher Kenntniss der unter den im Weine vorhandenen Bedingungen zutreffenden Gesetzmässigkeiten wird man eine entsprechend weitergehende Anwendung der besprochenen physikalisch-chemischen Methoden auf rein praktischem Gebiete in's Auge fassen können.